



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

Obtención de aleaciones maestras mediante molienda mecánica para la modificación de aceros de baja aleación

Autor:

José A. Sicre Artalejo

Directores:

Mónica Campos Gómez

José Manuel Torralba Castelló

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA
QUÍMICA**

Leganés, Octubre 2009

TESIS DOCTORAL

Obtención de aleaciones maestras mediante molienda mecánica para la modificación de aceros de baja aleación

Autor: José A. Sicre Artalejo

Directores: Mónica Campos Gómez y José M. Torralba
Castelló

Firma del Tribunal Calificador:

Presidente: (Nombre y apellidos)

Firma

Vocal: (Nombre y apellidos)

Vocal: (Nombre y apellidos)

Vocal: (Nombre y apellidos)

Secretario: (Nombre y apellidos)

Calificación:

Leganés/Getafe, de de

Agradecimientos

Echando la vista atrás cuatro años me doy cuenta que en esta tesis ha participado y, sobretodo me ha ayudado, mucha gente.

Primero tengo que agradecer a mis directores de tesis, Mónica y José Manuel, porque desde el primer día confiaron en mí para llevar este trabajo a buen término, compartiendo conmigo toda su experiencia y de los que he aprendido muchísimo. Gracias por todas las oportunidades que me habéis dado y que me han servido para crecer tanto profesional como personalmente.

También quiero agradecer a la Cátedra Höganäs por ofrecerme una oportunidad única para la realización de mi tesis, poniendo a mi disposición todos los medios necesarios tanto industriales como humanos. Gracias a Sven, Herbert, Christian, Maryam, Alberto, Eva y Eduard, por su infinita disponibilidad a la hora de ayudar. Gracias también a Barbara, Luigi y Teo por crear nuestra “little Italy” durante el frío invierno de Höganäs.

Gracias al departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, mi departamento. Sois tantos los que, no sólo me habéis ayudado, sino que también habéis sido unos muy buenos compañeros, que no me atrevo a nombraros por miedo de olvidarme a alguno, pero estoy seguro que sabéis quiénes sois.

En la parte experimental he contado con la ayuda de Enrique Barbero para realizar los ensayos de impacto y con Dania y Javier que me enseñaron a utilizar el AFM. También tengo que agradecer a Paco Castro (CEIT) y a Jose Ygnacio Pastor (Dpto. Ciencia e Ingeniería de Materiales de la ETSI Caminos, Canales y Puertos de la UPM) por poner a mi disposición los equipos de nano-indentación siempre que los necesité.

Estoy muy agradecido a Cinzia Menapace, Lorena Maines y Luca Girardini y el resto de personas del departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Trento, porque su inestimable ayuda en todas las estancias que he realizado en su departamento.

Gracias a Pilar Pena, por enseñarme tanto sobre los cerámicos, por estar siempre disponible para echar una mano y sobre todo, por hacerme ver que no todo en el mundo está hecho de acero.

Gracias a las compañías Cremer y FerroAtlántica por suministrar de manera desinteresada parte del material necesario para la realización de mi trabajo.

Un agradecimiento muy especial para Jon. Que ha tenido paciencia infinita conmigo además de enseñarme todo lo que sé sobre nanoindentación. Eskerrik asko guztiagatik koinata.

Tengo tanto que agradecer a mis compañeros de batalla, que espero que estas pocas palabras reflejen todo el bien que me han hecho. Bea y Maria Luisa, no sé si hubiese sido capaz de enfrentarme por primera vez a 34 energúmenos de 18 años sin vuestra ayuda. Mariu, ¡qué de horas hemos pasado en la nave viendo cómo corre el hombrecillo del reómetro!

Pablo, gracias por estar siempre dispuesto a echar una mano, por compartir tantas conversaciones volviendo a casa en las que odiábamos la tesis pero que aún así siempre volvíamos a “tesear” a la mañana siguiente, por ser tan precavido y poner un poquito de cordura en lo que hacíamos, si no fuera por ti, ya estaríamos todos hechos cenizas. Chema y Sagrario, gracias por hacer que estos años hayan sido tan divertidos.

Luz y Paula, estábamos predestinados a conocernos, sino ¿qué hubiese sido de nosotros? Creo que necesitaría un anexo extra para deciros todo lo que habéis supuesto. Me habéis aguantado

cuando estaba contento, cuando estaba triste, cuando estaba enfadado, cuando simplemente estaba y sobre todo, cuando estaba inaguantable. Espero no haber agotado vuestro aguante y me sigáis soportando durante muchos años.

A todos los demás, Leandro, María, Javi, Raquel, Sofía, Diógenes, Jesús, Javi, Mariola, Maru, Toñi, Elisa, Elena, gracias por ser tan buenos compañeros.

Tengo que dar un GRACIAS muy especial a TODOS mis amigos. Carlos, Sergio, Elena, Gloria, Natalia, Rita, Alberto, Celia, Elenita, Patri, Luis e Isa porque puedo presumir de tener los mejores amigos que se puedan desear. También gracias a Rodri y a Karlos, que cada uno a su modo, me ha ayudado y soportado durante estos años.

A mis niñas, Montse, Marian, Eli y Cris porque os basta sólo un instante para alegrarme el día, el mes e incluso el año.

Un grazie molto speciale alle mie ragazze trentine, Marianna, Elena e Giusy. Grazie a voi i miei giorni a Trento sono stati indimenticabili. Siete le italiane più simpatiche e divertenti che abbia mai conosciuto.

También tengo que agradecer a toda la gente de la “secta”, porque habéis sido un subidón de oxígeno durante esta última etapa que quizá sea la parte más estresante y tediosa de toda la tesis.

Pero sin duda alguna el agradecimiento más especial va dirigido a mi familia; mi padre, mi madre y todas mis hermanas y hermanos, porque gracias a vosotros soy lo que soy y espero que estéis orgullosos de mí. Además tengo que dar también las gracias a mi tío Antonio, a todas mis cuñadas y cuñados, a todas mis sobrinas y sobrinos. No me olvido de resto de tíos y primos, pero sois demasiados para nombraros.

A mí madre

A mí padre

Índice de contenidos

Prefacio	1
Resumen	3
Abstract	5
Capítulo 1: Introducción y antecedentes	7
Capítulo 2: Motivación y objetivos	57
Capítulo 3: Materiales y métodos	67
Capítulo 4: Optimización del procesado de aleaciones maestras	97
Capítulo 5: Consolidación de los sistemas de aleación modificados	137
Capítulo 6: Tratamientos térmicos de los sistemas de aleación modificados	157
Capítulo 7: Conclusiones finales	179
Capítulo 8: Líneas futuras	183
Anexos	187
Glosario de Imágenes	225
Summary	239

Capítulo 1: Introducción y antecedentes	7
1.1 ACEROS DE BAJA ALEACIÓN SINTERIZADOS DE ELEVADAS PRESTACIONES.....	11
1.1.1 <i>Evolución de los sistemas de aceros de baja aleación sinterizados</i>	12
1.1.1.1 Evolución de los elementos de aleación.....	12
1.1.1.2 Evolución de las características de los polvos a partir de sus aplicaciones.....	23
1.1.2 <i>Evolución de las técnicas de procesado</i>	27
1.1.2.1 Tratamientos térmicos: Modificación de la microestructura.....	29
1.2 ALEACIÓN MECÁNICA	34
1.2.1 <i>Desde la mezcla elemental a la obtención de aleaciones nano-estructuradas</i>	34
1.2.2 <i>Proceso de aleación mecánica</i>	36
1.2.2.1 Mecanismos de aleación mecánica.....	37
1.2.2.2 Etapas del proceso de la aleación mecánica	38
1.2.2.3 Parámetros del proceso de molienda	40
BIBLIOGRAFÍA.....	44

Capítulo 2: Motivación y objetivos	57
2.1 MOTIVACIÓN	61
2.2 OBJETIVOS	63
BIBLIOGRAFÍA.....	65
Capítulo 3: Materiales y métodos	67
3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL	71
3.2 MATERIALES	72
3.2.1 <i>Polvos base de Fe y Mn</i>	72
3.2.2 <i>Sistemas prototipo prealeados</i>	73
3.3 PROCESADO DE LAS ALEACIONES MAESTRAS	74
3.3.1 <i>Determinación de los parámetros del proceso de molienda mecánica</i>	74
3.3.2 <i>Tratamientos térmicos de los polvos molidos</i>	76
3.3.3 <i>Técnicas de caracterización de los productos aleados mecánicamente</i>	77
a) Difracción de rayos-X.	77
b) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	79
c) Composición química.	79
d) Análisis de imagen.	79
e) Nano-Indentación	80
f) Microscopía de fuerza atómica.....	81
g) Análisis térmico	81
3.4 VALIDACIÓN DE LOS SISTEMAS CON ALEACIÓN MAESTRA	82
3.4.1 <i>Obtención de los compactos en verde.</i>	82
3.4.2 <i>Sinterización</i>	83
3.4.3 <i>Tratamientos térmicos</i>	83
a) Sinter-hardening.....	84
b) Sinter-austempering	84
3.4.4 <i>Técnicas de caracterización de los materiales consolidados</i>	86
a) Variación Dimensional y densidad del sinterizado	86
b) Metalografía	86
c) Propiedades Mecánicas	87
d) Propiedades frente a desgaste.....	88
BIBLIOGRAFÍA	90
Capítulo 4: Optimización del procesado de aleaciones maestras	97
4.1 IDENTIFICACIÓN DEL MECANISMO DE MOLIENDA, EVOLUCIÓN DE LA MORFOLOGÍA	101
4.1.1 <i>Análisis químicos.</i>	101
4.1.2 <i>Estudio de la morfología de partícula.</i>	103
4.1.3 <i>Estudio de la microestructura, forma y tamaño de las partículas de aleación maestra</i>	105
4.1.4 <i>Caracterización cristalina.</i>	110
a) Evolución de las fases con el tiempo de molienda.....	110
b) Dominio cristalino y microdeformaciones.....	115
4.2. ESTUDIO DEL ENDURECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS CON LA MOLIENDA MECÁNICA.	119
4.2.1 <i>Estado bruto de molienda</i>	120
4.2.2 <i>Estabilidad térmica de las aleaciones maestras</i>	125

4.3 CONCLUSIONES PARCIALES	132
BIBLIOGRAFÍA	134
Capítulo 5: Consolidación de los sistemas de aleación modificados	137
5.1 COMPACTACIÓN: INFLUENCIA EN LA RECUPERACIÓN ELÁSTICA	141
5.2 SINTERIZABILIDAD Y COMPORTAMIENTO TÉRMICO.	142
5.3 ASPECTOS MICROESTRUCTURALES	144
5.3.1 <i>Análisis metalográfico</i>	<i>144</i>
5.3.2 <i>Nano-indentación</i>	<i>149</i>
5.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO.....	151
5.4.1 <i>Densidad y variación dimensional.....</i>	<i>151</i>
5.4.2 <i>Propiedades mecánicas</i>	<i>151</i>
5.5.4 <i>Fractografía</i>	<i>153</i>
a) <i>Probetas de tracción.....</i>	<i>153</i>
b) <i>Probetas de impacto.....</i>	<i>153</i>
5.5 CONCLUSIONES PARCIALES	155
BIBLIOGRAFÍA.....	156
Capítulo 6: Tratamientos térmicos de los sistemas de aleación modificados	157
6.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN M_s.....	161
6.1.1 <i>Sistemas $FeCr_{BASE}$ y $FeMo_{BASE}$</i>	<i>161</i>
6.1.2 <i>Sistemas Prototipo, Fe_{BASE} y $FeCr$.</i>	<i>162</i>
6.2 ASPECTOS MICROESTRUCTURALES	164
6.2.1 <i>Efecto del “sinter-hardening”</i>	<i>164</i>
6.2.2 <i>Efecto del temple bainítico</i>	<i>167</i>
6.3 COMPORTAMIENTO MECÁNICO	168
6.4 COMPORTAMIENTO FRENTE AL DESGASTE.....	170
6.4.1 <i>Fricción.....</i>	<i>170</i>
6.4.2 <i>Desgaste</i>	<i>171</i>
6.5 CONCLUSIONES PARCIALES	175
BIBLIOGRAFÍA.....	177
Capítulo 7: Conclusiones finales	179
Capítulo 8: Líneas futuras	183
Anexos	187
AI. METALUEGIA EXTRACTIVA DEL Mn.....	189
AI.1 EL MN EN LA NATURALEZA	193
AI.1.1 <i>PIROMETALURGIA Y PIROHIDROMETALURGIA</i>	<i>193</i>
AI.1.2 <i>PROCESOS DE LIXIVIACIÓN</i>	<i>194</i>
AI.1.3 <i>PROCESOS DE EXTRACCIÓN MEDIANTE SOLUCIONES.....</i>	<i>195</i>
BIBLIOGRAFÍA.....	197

AII. INTRODUCCIÓN DE LA TÉCNICA DE NANO-INDENTACIÓN	199
AII.1.1 NANO-INDENTACIÓN: TÉCNICAS DE INDENTACIÓN INSTRUMENTADA	203
AII.1.1.1 Obtención de los resultados	204
AII.1.1.2 Efecto tamaño de las indentaciones a escala nanoscópica	207
BIBLIOGRAFÍA	209
 AIII. DEGRADACIÓN DE LOS REFRACTARIOS DEL HORNO EM LA SINTERIZACIÓN DE ACEROS AL Mn.....	211
AIII.1 PLANIFICACIÓN DEL ESTUDIO	215
AIII.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL REFRACTARIO DEL HORNO DE SINTERIZACIÓN	217
AIII.3 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL REFRACTARIO.....	218
BIBLIOGRAFÍA	223
 Glosario de imágenes	225

Summary	239
1. INTRODUCTION.....	V
2. METHODOLOGY.....	V
2.1. MATERIALS	VI
a) <i>Prealloyed systems</i>	vi
b) <i>Prototype systems</i>	vii
2.2. PROCESSING OF MASTER ALLOYS	VII
a) <i>Mechanical milling parameters</i>	vii
b) <i>Heat treatment of milled powders</i>	viii
c) <i>Techniques used in the characterization of mechanically alloyed products</i>	viii
2.3. VALIDATION OF THE SYSTEMS CONTAINING MASTER ALLOYS	X
a) <i>Attainment of green compacts</i>	x
b) <i>Sintering process</i>	xi
c) <i>Heat treatments</i>	xi
d) <i>Characterization techniques of consolidated systems</i>	xi
3.MAIN RESULTS	XIII
3.1 MASTER ALLOY OPTIMIZATION	XIII
a) <i>Milling mechanism identification</i>	xiii
b) <i>Hardening induced to master alloy particles: Mechanical properties</i>	xxv
c) <i>Thermal stability of master alloys</i>	xxx
3.2. SINTERING BEHAVIOUR OF ALLOYING SYSTEMS MODIFIED WITH MASTER ALLOYS	xxxv
a) <i>Thermal behaviour and sinterability</i>	xxxv
b) <i>Microstructural aspects</i>	xxxvii
c) <i>Physical properties and mechanical behaviour</i>	xliii
3.3 HEAT TREATMENTS ON MODIFIED LOW ALLOYED STEELS	XLVI
a) <i>Determination of Ms</i>	xlvi
b) <i>Microstructural aspects</i>	xl ix
c) <i>Mechanical properties</i>	lii
d) <i>Wear properties</i>	lv

4. MAIN CONCLUSIONS	LIX
CONCLUSIONS ABOUT THE OPTIMIZATION OF THE ATTAINMENT PROCESS OF MASTER ALLOYS.....	LIX
CONCLUSIONS ABOUT THE SINTERING OF SYSTEMS CONTAINING MASTER ALLOYS	LX
CONCLUSIONS ABOUT THE HEAT TREATMENT OF SYSTEMS CONTAINING MASTER ALLOYS	LX
REFERENCES.....	lxii

Esta Tesis Doctoral se encuadra en el marco de una iniciativa docente-investigadora denominada Cátedra Höganäs.

En Diciembre de 1998, y unos meses después de que el fabricante líder mundial de polvos de hierro, Höganäs AB (Suecia) lanzara al mercado una nueva calidad de polvo prealeado denominado Astaloy CrM (Fe-3%Cr-0,5%Mo), por iniciativa de la Universidad Carlos III de Madrid, tres Universidades europeas, la Universidad Técnica de Viena, La Universidad de Trento y la propia Universidad Carlos III de Madrid, junto con Höganäs AB forman la Cátedra Höganäs, que se plantea, entre otros objetivos, desarrollar una investigación profunda y detallada del Astaloy CrM durante todas las etapas del procesado; así como estudiar la respuesta del material a diferentes condiciones de servicio.

Para explotar todo el potencial de este Proyecto, se potenció la movilidad entre las tres Universidades implicadas y la Empresa, coordinando todas las tareas en reuniones semestrales. En ellas, se compartieron y analizaron los resultados, y se plantearon conjuntamente los planes futuros y las decisiones durante la investigación. Gracias a las estancias en el resto de los centros participantes, la disponibilidad de medios y recursos de investigación creció, facilitando un trabajo más completo y amplio.

Visto el éxito obtenido con esta primera cátedra Höganäs se prosiguió con una segunda edición en la que los mismos participantes se centraron en la investigación de sistemas de alta densidad para los aceros aleados con Mo/Ni y Cr/Mo.

La novedad en la tercera Cátedra Höganäs es la incorporación de un quinto participante, el Instituto de Materiales de Eslovaquia, sumando de este modo el gran potencial de los países del este de Europa. En esta cátedra todos los centros trabajan conjuntamente sobre la incorporación del Mn en los sistemas de aceros de baja aleación aportando cada centro sus conocimientos y sus medios logísticos y tecnológicos para alcanzar estos objetivos. Gracias a la organización de reuniones semestrales, seminarios universidad-empresa y Congresos, las líneas de investigación de cada una de las universidades se ha enriquecido con la iniciativa e ideas de todo el grupo, fomentando la discusión y evaluación conjunta de resultados, lo que indudablemente refuerza el valor científico y técnico del trabajo.

RESUMEN

El Mn ha sido un elemento ampliamente usado en la metalurgia convencional dado su bajo precio y la mejora que supone en las propiedades mecánicas de los sistemas. No obstante, su uso en la pulvimetalurgia, aunque ha sido estudiado de manera extensa desde mediados del siglo XX, no se ha podido implementar de manera plena en la industria, debido principalmente a su alta afinidad por el oxígeno y su elevada presión de vapor. Dichos fenómenos hacen que tanto la fabricación de polvos con Mn como su procesamiento estén dificultados debido tanto a la oxidación como a la sublimación del Mn. Por este motivo, el porcentaje de Mn en los aceros de baja aleación en la industria está limitado a 0.7%, aunque a escala laboratorio se han obtenido sistemas con contenidos de Mn superiores a 4% en peso.

La necesidad de introducir el Mn en los sistemas de aceros de baja aleación ha estado impulsada tanto por factores tecnológicos como económicos que conciernen a los elementos de aleación empleados comúnmente en estos sistemas. Por un lado, el Ni ha sido catalogado como un elemento potencialmente cancerígeno y se pretende eliminar su uso en modo de partículas, y por otro lado el Mo ha experimentado un importante aumento de su precio en los últimos 4 años.

En el presente trabajo de tesis doctoral se propone un método alternativo para introducir el Mn en el sistema de aleación evitando los problemas de oxidación, y aprovechando las peculiaridades del fenómeno de sublimación del Mn. Gracias al proceso de aleación mecánica se han conseguido procesar aleaciones maestras con 50% en peso de Mn de tres sistemas base Fe diferentes (Fe, FeCr y FeMo). Además, eligiendo diferentes tiempos de molienda, se han obtenido aleaciones maestras con diferentes propiedades. Tiempos cortos dan partículas de Fe deformadas que embeben las partículas frágiles de Mn, mientras que tiempos largos de molienda, suponen la formación de partículas de solución sólida Fe-Mn muy deformadas plásticamente. En cualquier caso, la concentración de defectos va a favorecer en gran medida los mecanismos de transporte de masa con lo que el proceso de sinterización se activa.

Para la caracterización de las aleaciones maestras se han llevado a cabo análisis químicos, estudios de la evolución de la formación de la solución sólida mediante el ajuste de los máximos de difracción, evolución de la morfología de la partícula y mecanismo de molienda mediante microscopía electrónica y además, se ha realizado un estudio del endurecimiento inducido con el proceso de molienda de alta energía empleando la técnica de nano-indentación.

Con el fin de validar los sistemas de aleación modificados por la incorporación de dichas aleaciones maestras, se estudió tanto la sinterización como los tratamientos térmicos de endurecimiento y temple bainítico de los sistemas base propuestos con la adición de 2% de sus respectivas aleaciones maestras. Además de la caracterización tanto metalográfica como mecánica de estos sistemas, se estudió la respuesta al desgaste tras los tratamientos térmicos.

ABSTRACT

Manganese has been widely used in wrought steels because of its low price and the improvements in the mechanical properties. Nevertheless, in the powder metallurgy industry, although it has been studied since 1950, its implementation has not been complete basically due to its high affinity for oxygen and its high vapour pressure. These phenomena carry some difficulties in the fabrication and the processing of these systems. An excessive oxygen pick-up and Mn losses because of its sublimation are associated with these systems and, hence they have hindered their industrial development and have limited the Mn content to only 0.7 % wt., although at laboratory scale, systems with up to 4% of Mn have been successfully obtained.

The need to introduce Mn to low alloy sintered steels has been influenced by both technological and economical reasons which concern the commonly used alloying elements. On one hand, Ni has been categorised as a carcinogenic element when manipulated in the powder form and its use is about to be prohibited. On the other, Mo has experienced a price rise during the last 4 years, increasing the final product price.

In the present PhD work is proposed an alternative method to add Mn to the system putting by the oxidation problems and taking the advantage of its sublimation. Thanks to the mechanical alloying process, it was possible to make Mn-Fe (50:50) master alloys of three different Fe-based systems (Fe, FeCr and FeMo). Besides, by choosing different milling times, it was possible to obtain master alloys with different properties. Short milling times produce deformed Fe particles which trap the brittle Mn particles, whereas longer milling times promote the formation of a Fe-Mn solid solution. In any case, the master alloy particles possess a high lattice defects concentration induced by the continuous collision with the grinding media. Such concentration favours the mass transport mechanisms and the nucleation, and hence the sintering process is activated.

The characterisation of the master alloys consisted of chemical analyses, diffraction studies of the evolution of the formation of the solid solution, the study of the evolution of particle shape and milling mechanism with scanning electron microscopy and furthermore, a study of the hardening induced to the milled particles that has been performed considering the nano-indentation techniques.

In order to validate the master alloys previously obtained, systems containing 2% of the corresponding master alloys were sintered and heat treated. Two different heat treatments were considered, sinter-hardening and austempering. Besides the microstructure and mechanical characterisation of the processed systems, the wear response after the heat treatments was studied.

Capítulo 1: Introducción y antecedentes

Índice de contenidos

1.1 ACEROS DE BAJA ALEACIÓN SINTERIZADOS DE ELEVADAS PRESTACIONES.....	11
1.1.1 <i>Evolución de los sistemas de aceros de baja aleación sinterizados.....</i>	12
1.1.1.1 Evolución de los elementos de aleación	12
1.1.1.2 Evolución de las características de los polvos a partir de sus aplicaciones.....	23
1.1.2 <i>Evolución de las técnicas de procesado</i>	27
1.1.2.1 Tratamientos térmicos: Modificación de la microestructura	29
1.2 ALEACIÓN MECÁNICA	34
1.2.1 <i>Desde la mezcla elemental a la obtención de aleaciones nano-estructuradas</i>	34
1.2.2 <i>Proceso de aleación mecánica</i>	36
1.2.2.1 Mecanismos de aleación mecánica.....	37
1.2.2.2 Etapas del proceso de la aleación mecánica	38
1.2.2.3 Parámetros del proceso de molienda.....	40
BIBLIOGRAFÍA	44

1.1 ACEROS DE BAJA ALEACIÓN SINTERIZADOS DE ELEVADAS PRESTACIONES.

Existen numerosos componentes de acero fabricados por la vía pulvimetalúrgica que forman parte integral de automóviles, dispositivos, herramientas y máquinas que se usan en el día a día. A lo largo de los años, la metalurgia de los polvos de Fe se ha convertido en un medio muy importante de fabricación de componentes complejos con alta precisión y propiedades mecánicas excelentes.

El esqueleto del proceso pulvimetalúrgico consta de tres partes fundamentales: polvo, presión y temperatura. De este modo, es posible fabricar tanto sistemas porosos como completamente densos, además de piezas con formas complejas, de diferente masa y dimensiones partiendo de polvos consolidados en frío que son sinterizados posteriormente, evitando la fusión o la colada o la forja y sobre todo el mecanizado. Además, la vía pulvimetalúrgica es una tecnología que permite en ciertos casos el procesamiento de piezas que por los métodos convencionales metalúrgicos no se pueden llevar a cabo, como por ejemplo los aceros cementados, el metal duro y el conformado de cerámicos.

Pero el objetivo de la pulvimetalurgia no es sólo el conformado de piezas que no se puedan procesar por otros métodos, sino también poder ser competitivos con respecto a otras tecnologías de procesamiento.

Esta competitividad también se basa en las propiedades mecánicas que requieran las piezas finales. La Figura 1.1 recoge la resistencia a tracción de diferentes sistemas de aleación procesados por colada/deformación y sus equivalentes conformados por la ruta pulvimetalúrgica. Se observa que en la mayor parte de los casos, las propiedades que alcanzan los sistemas pulvimetalúrgicos obtenidos a través de un proceso de compactación y sinterización (1P+1S), son comparables al caso de procesarlos por la ruta de colada/deformación.

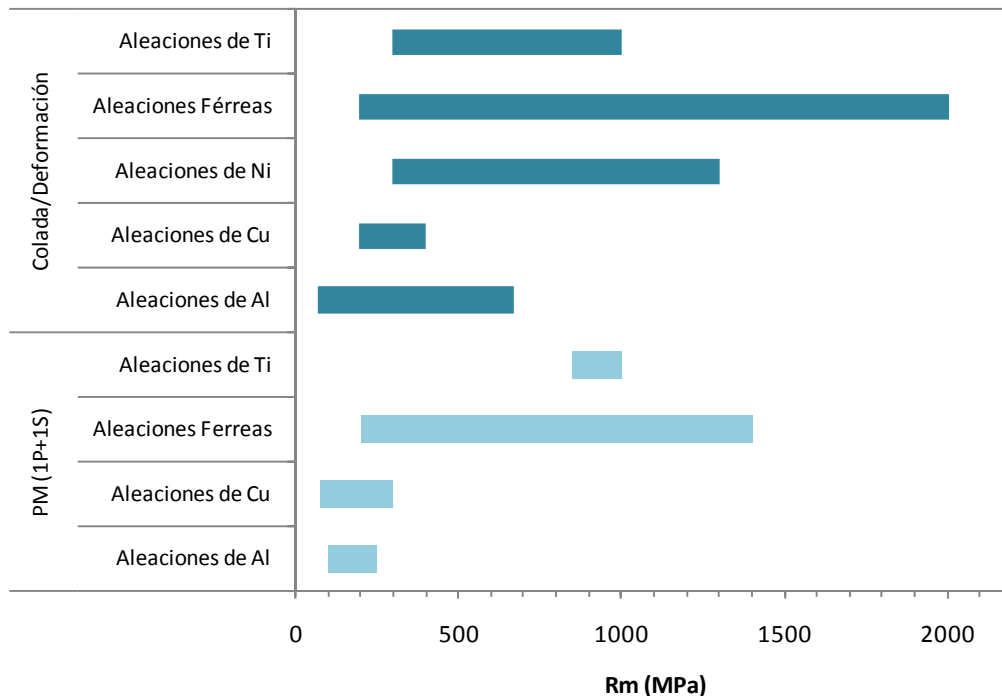


Figura 1.1 Resistencia a tracción de diferentes sistemas de aleación procesados por métodos de colada y por la vía pulvimetalúrgica [1, 2]

Como es sabido el principal hándicap de los materiales metálicos sinterizados con respecto a los equivalentes obtenidos mediante procesos de colada, es la existencia de poros. Este pequeño volumen de porosidad, al hacer disminuir la densidad relativa a valores en torno a 90-94%,

produce también una disminución en las propiedades mecánicas del material. Pero la tendencia de los sistemas obtenidos mediante la vía pulvimetalúrgica no es quedarse por debajo de las altas prestaciones de los sistemas de colada, sino igualarlas o incluso superarlas. Por este motivo, para mantener la competitividad, los esfuerzos se centran en la optimización de los costes de producción de grandes series que tengan las propiedades suficientes para determinada aplicación. Para la consecución de las altas prestaciones de estos sistemas, se puede actuar bien sobre los elementos de aleación o bien sobre las técnicas de procesado.

Para saber cómo se pueden modificar bien los elementos de aleación o la tecnología desarrollada en el proceso, es necesario hacer una revisión de cómo se han desarrollado los sistemas base Fe sinterizados durante las últimas décadas.

1.1.1 Evolución de los sistemas de aceros de baja aleación sinterizados

Generalmente en la industria pulvimetalúrgica, se emplean los mismos principios de elección de elementos de aleación que en el caso de la industria de aceros convencionales. Estos principios dependen de las propiedades finales buscadas fundamentalmente, sirven también para el caso de los aceros sinterizados. No obstante, a la hora de seleccionar éstos se han de tener en cuenta además los siguientes factores: su sensibilidad a la oxidación, la homogeneización y la posible formación de fase líquida durante la sinterización y, por último, la estabilidad dimensional.

Existen diferentes rutas por las cuales añadir los elementos de aleación, que van desde la mezcla elemental hasta los polvos totalmente prealeados. Además de estos dos casos, se puede hablar de los polvos aleados por difusión superficial (también llamados predifundidos) y las aleaciones maestras, que se explicarán más adelante. A la hora de escoger un método u otro, los factores determinantes son similares a los que se emplean para la correcta elección de los elementos de aleación. Es decir, se han de tener en cuenta la compresibilidad, la homogeneidad deseada del sistema sinterizado, la tecnología específica que supongo su implementación y sobre todo el precio. Dado el número de parámetros que entran en juego, la elección se va a basar en alcanzar un compromiso entre el procesado y las prestaciones finales del componente.

En cuanto a los elementos de aleación, tradicionalmente han sido el Cu, Ni y Mo los que se han usado de una manera masiva. Entre sus principales ventajas se pueden destacar las buenas propiedades mecánicas que se obtienen además de tener una afinidad por el oxígeno menor, en comparación con otros elementos como pueden ser Mn o Cr. Otro camino por el cual se pueden mejorar los polvos de partida es mediante la optimización de las propiedades como partícula de éstos, variando el modo en el que se introducen en el sistema los diferentes elementos de aleación.

La evolución de los aceros de baja aleación sinterizados se puede abordar a través de dos caminos diferentes. Por un lado, la evolución desde la perspectiva de los elementos de aleación y las propiedades mecánicas de los sistemas, y por otro, cómo la evolución de las propiedades de los polvos de partida ha influenciado sobre el nivel de las aplicaciones finales que se pueden satisfacer.

1.1.1.1 Evolución de los elementos de aleación

Desde que comenzara industrialmente la fabricación de componentes de Fe-C por la vía de la metalurgia de polvos en la década de 1930, se han ido modificando los sistemas de aleación con la incorporación de diferentes elementos. En la Figura 1.2 se observa la evolución de los sistemas de aleación de acuerdo a los elementos presentes y la resistencia a tracción obtenida. Para entender bien los valores representados en dicha figura, se ha de tener en cuenta que no están especificados los métodos de procesado, es decir, que los resultados abarcan tanto los sistemas sinterizados, los tratados térmicamente como los de alta densidad.

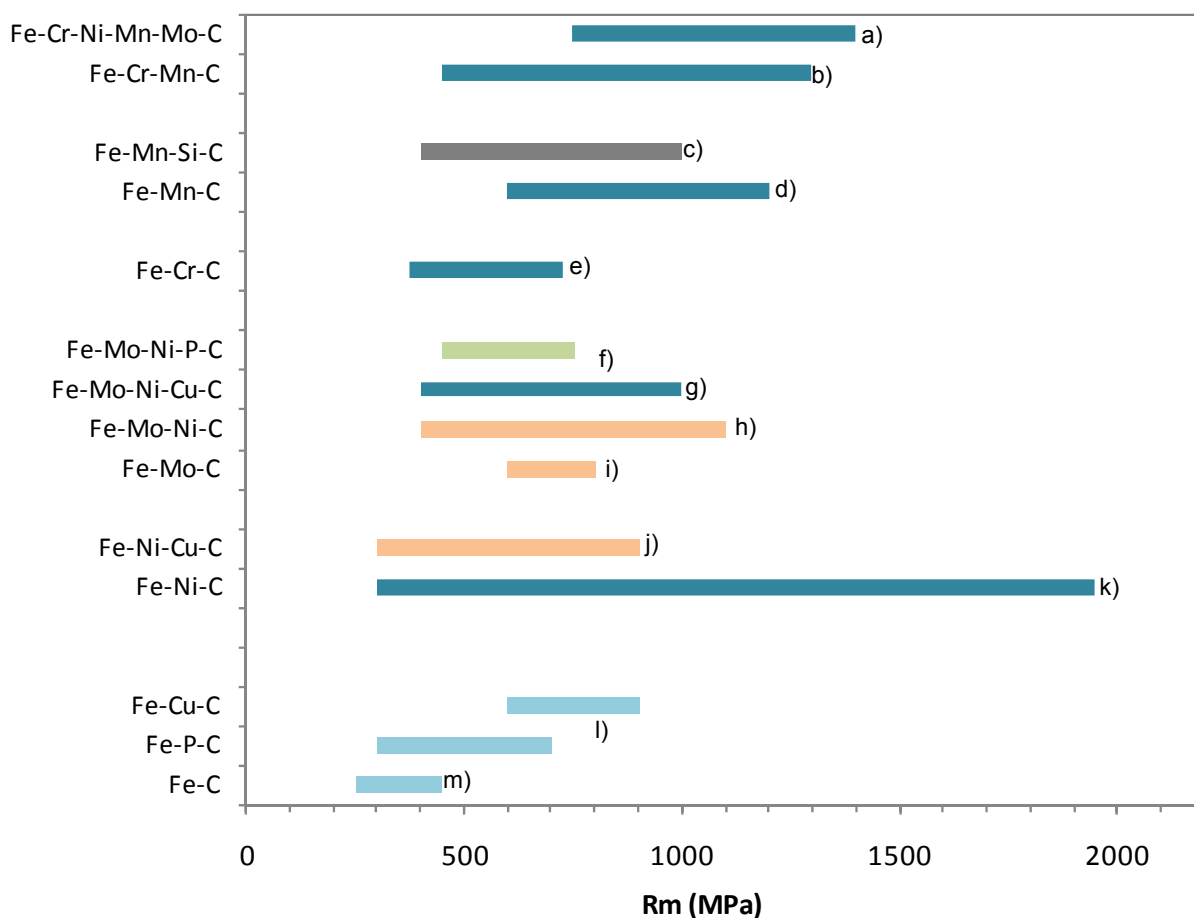


Figura 1.2. Evolución de los sistemas de aleación en función de la resistencia a tracción. Nótese que los sistemas han podido ser sometidos a tratamientos térmicos o procesado de alta densidad. a) [3], b) [4], c) [5], d) [6], e) [3], f) [7], g) [8], h) [7], i) [7, 9, 10], j) [11], k) [4, 12], l) [13], m) [3].

Los aceros de baja aleación al carbono son el punto de partida. El método de incorporación de este elemento en el caso de los sistemas sinterizados, no es banal. Añadido en forma de grafito, además de estar disponible libre de elementos perjudiciales (como por ejemplo S), tiene un efecto lubricante en el proceso de compactación que no es desdeñable. Preferentemente se introduce mediante mezcla elemental ya que el C disuelto en la red de Fe disminuirá enormemente la compresibilidad del polvo.

Los diferentes métodos de fabricación de polvos han sido, desde las primeras fases de la industria pulvimetalúrgica, el principal obstáculo a la hora de introducir los diferentes elementos de aleación. Además, la elección de dichos elementos estaba condicionada por los parámetros del mismo proceso de sinterización, es decir, con el punto de rocío mínimo permitido compatible con la atmósfera protectora [14]. Por este motivo, inicialmente se introdujeron elementos poco afines por el oxígeno, como pueden ser P, Cu, Ni, y Mo que además mejoran las propiedades mecánicas de los sistemas.

Debido a diversas causas que se expondrán más adelante, surgió la necesidad de sustituir estos elementos poco afines por el oxígeno, por otros como Cr y Mn, cuya facilidad a formar óxidos es muy grande. El desarrollo de estos nuevos sistemas aleación se vio favorecido por el desarrollo paralelo de las tecnologías de fabricación de polvos.

Los primeros elementos que se añaden a los aceros pulvimetalúrgicos son el P y el Cu, ambos muy poco empleados en la metalurgia convencional. Por un lado, los beneficios de la adición de P pueden estar asociados con la formación de solución sólida sustitucional, con la estabilización de

la fase α , con la formación de fase líquida o incluso con el endurecimiento por precipitación, si bien este último limita la ductilidad del acero. Una de las mayores ventajas que aporta el P es la estabilidad de la fase α , puesto que la autodifusión en la fase ferrítica es mucho mayor que en la fase austenítica, hace que se modifique la morfología de los poros, dando como resultado una porosidad con forma más redondeada. Por lo tanto, el aumento de dureza, en este caso, no va acompañado por una reducción en la deformación. Por ejemplo, en la bibliografía [13, 15] se recogen valores de resistencia a tracción para el sistema Fe-0.8P de 500 MPa con una deformación en torno a 25%.

Por otro lado, el Cu ha jugado siempre un papel fundamental en la pulvimetalurgia. Se emplea como elemento de aleación debido a que proporciona un efecto endurecedor (bien mediante solución sólida sustitucional o por endurecimiento por precipitación) y además forma una fase líquida durante la sinterización que activa dicho proceso térmico.

La fase líquida del Cu, junto con la formación de solución sólida, propicia el hinchamiento de los aceros sinterizados, fenómeno que se produce a causa de la penetración por ángulos diedros con la superficie de las partículas de Fe. El máximo incremento de las dimensiones se obtiene para 8-10% de Cu, pero si se añade por ejemplo, alrededor de 2% es posible compensar parcialmente la contracción propia del proceso de sinterización. De esta manera, se pueden producir piezas con reproducibilidad dimensional [16]. Las causas que producen las variaciones dimensionales en los aceros al Cu se pueden controlar, bien añadiendo nuevos elementos como Ni o WO_3 , o mediante la adición de grafito.

Los aceros al Cu supusieron un gran avance en el desarrollo de los sistemas pulvimetalúrgicos y su uso se extendió desde aplicaciones puramente estructurales hasta engranajes de bombas de aceite [17-21].

La característica principal de estas aleaciones es la alta resistencia a tracción y bajo alargamiento. La resistencia a tracción crece con la densidad y la adición de Cu, pero el alargamiento decrece. Dependiendo del contenido en Cu, C y de las condiciones de sinterización así como de los tratamientos térmicos post-sinterización, se obtienen resistencias a tracción dentro del intervalo 600-1000 MPa [13] y deformaciones hasta 12%.

Con el fin de aprovechar al máximo las buenas propiedades que trae consigo el Cu, éste ha de añadirse en su forma más fina posible, ya que de este modo se alcanzan las mejores propiedades mecánicas debido a una porosidad secundaria de pequeño tamaño (porosidad que queda remanente como consecuencia de la fusión y difusión del Cu hacia el interior).

Seguidamente, se introduce en los sistemas de aceros de baja aleación el Ni. El comportamiento del Ni en los aceros es muy diferente al que presenta el Cu. Primero no produce fase líquida y por tanto no produce un aumento de las dimensiones sino que produce una contracción del volumen. Además, forma una solución sólida con el Fe con una solubilidad muy limitada.

La difusión de Fe en Ni es mayor que la de Ni en Fe, por este motivo se producen heterogeneidades estructurales durante la sinterización que lejos de suponer un problema, son altamente beneficiosas para las propiedades mecánicas [22-25].

En las zonas ricas en Ni se formará martensita mientras que en el centro de los granos de Fe la estructura será ferrítica, siempre y cuando la cantidad de Ni añadida no sea lo suficientemente grande o el tiempo de sinterización lo suficientemente prolongado como para estabilizar la martensita en todo el volumen. Las propiedades mecánicas resultantes de esta estructura son por tanto menores a las obtenidas con los aceros al Cu, ya que la escasa solubilidad del Ni en Fe hace que la martensita que se forme tenga una dureza ligeramente superior a la de la ferrita.

La adición de C en estas aleaciones va a ser crucial ya que se forma una estructura martensítica más dura que la que se obtiene sólo añadiendo Ni, manteniéndose el centro de los granos con una fase más dúctil. Esta conjunción de fases hace que estos sistemas tengan muy buenas

propiedades frente al alargamiento, impacto, incluso a fatiga, ya que la energía necesaria para propagar una grieta en un medio dúctil es bastante mayor que si fuera en medio frágil [26].

Dependiendo de los parámetros del proceso de sinterización y de los contenidos de C y Ni, las aleaciones Fe-Ni-C pueden alcanzar alargamientos por encima del 10% y resistencias a tracción comprendidas entre 300 y 800 MPa.

Tanto el Ni como el Cu han acompañado a los aceros pulvimetalúrgicos desde su inicio [11]. Los primeros resultados destacables de los aceros con Ni se alcanzaron añadiendo Ni en su forma carbonilo obteniendo resistencias en torno a los 300 MPa.

Ya en la década de 1970 Lindskog [27] desarrolló el sistema parcialmente aleado por difusión $\text{Fe}+4\text{Ni}+1.5\text{Cu}+0.5\text{Mo}$ (familia de sistemas denominada Distalloys por Höganäs AB), para reducir los efectos nocivos del Ni y también evitar la segregación de las partículas más finas. Con estos sistemas aleados por difusión se alcanzaron mejores valores de resistencia pero requerían mayores presiones de compactación para obtener densidades adecuadas.

Más adelante, se estudiaron aleaciones con un mayor contenido en Ni. Fueron Nakamura et al. [28] quienes mediante una compactación a presiones bajas (~ 500 MPa) de sistemas con alto contenido en Ni (entre 10 y 20% en volumen) alcanzaron densidades relativas casi de 90% tras la sinterización a baja temperatura.

Otros autores [29, 30] estimaron que la cantidad óptima de Ni en el sistema de aleación debe ser 6% en volumen. Mezclando esta cantidad con Fe atomizado en agua consiguieron densidades superiores a 7.3 g/cm^3 tras la sinterización. Además, la dureza de estos sistemas era lo suficientemente alta como para eliminar la necesidad de realizar tratamientos térmicos posteriores.

Los aceros con Ni se explotaron de manera masiva durante la década de 1990 debido principalmente a una altísima demanda de componentes de altas prestaciones. Fue justo en esta época cuando Dautzenberg et al. desarrollaron y comercializaron un polvo prealeado atomizado en agua con composición 4% Ni y 0.5% Mo. Las ventajas que se obtuvieron con este sistema de aleación es que tras una sinterización a temperatura moderada de 1120°C y un enfriamiento alto (velocidades mayores de 2°C/s) dando microestructuras martensíticas muy homogéneas con tolerancias dimensionales muy altas [12].

Paralelamente la compañía *Kawasaki Steel* desarrolla un sistema de aleación con un 2% en Ni mediante difusión que alcanzaba una resistencia de 1950 MPa tras un proceso de doble prensado-doble sinterización y posterior tratamiento térmico [4].

A pesar de todas las mejoras que produce el Ni como elemento de aleación, su alto coste y las nuevas directivas europeas sobre su potencial cancerígeno [31], no se puede añadir en su forma elemental al sistema de aleación.

El Mo se empezó a añadir en los años 1970 a las aleaciones de Fe-Ni [32]. A pesar de su alto precio y su uso limitado como aditivo en aceros al Cr en los aceros de colada, su uso en la pulvimetalurgia se vio impulsado por su alto factor de multiplicación de la templabilidad (el segundo más alto después del Mn) además de por su gran afinidad por el C que, hace que se adelante a la formación de la cementita perlítica, con lo que aumenta de manera considerable la templabilidad del acero. Con altos contenidos en Mo ($>3\%$) se puede llegar a microestructuras bainíticas con velocidades de enfriamiento lentas (enfriamiento no forzado), haciendo que estos sistemas de aleación sean idóneos para ser sometidos a tratamientos térmicos [33].

Durante la década de los 80 los aceros de baja aleación Fe-Mo se estudiaron en profundidad hasta contenidos máximos de 0.5% en sistemas parcialmente aleados por difusión [7]. Más adelante, otros trabajos estudiaron el efecto de mayores contenidos en Mo, pero sólo se pudieron realizar procesos a escala laboratorio, ya que los parámetros que emplearon (altas temperaturas de sinterización y ciclos de re-prensado) se alejaban mucho de los utilizados industrialmente [10].

Diez años más tarde, en 1990, Höganäs AB desarrolla los primeros sistemas prealeados con composición Fe-1.5%Mo atomizados en agua [9]. Este nuevo polvo, aún una muy buena compresibilidad con una muy alta templabilidad, llegando a niveles de 800 MPa tras la sinterización. Esta conjunción de buenas propiedades impulsó el desarrollo de trabajos de investigación basados en este nuevo sistema de aleación, al que se le añadieron posteriormente Ni y Cu para su empleo en aplicaciones con unos requisitos dimensionales muy estrictos [34, 35].

Posteriormente, dado el aumento de templabilidad que supone la adición de Mo, se desarrollan sistemas con contenidos mayores (3.5%) para ser sinterizados a altas temperaturas y sometidos finalmente a tratamientos térmicos superficiales.

Hasta este momento se han considerado los elementos de aleación que mejoran las propiedades mecánicas del sistema así como su templabilidad y que además tienen una baja afinidad por el oxígeno. Estos sistemas, en combinación con el carbono, satisfacen los requisitos de aplicabilidad sin ningún problema. No obstante, existen ciertos problemas que han hecho que se intensifiquen los esfuerzos para su sustitución.

El primer obstáculo que se encuentra la industrial es el alto precio de Ni y Mo (Figura 1.3). Además su carácter estratégico ha hecho que su precio aumente aún más. Por ejemplo, en el año 2005 el precio del Mo se triplicó. Por otra parte, el Cu presenta series problemas de reciclabilidad. En el caso del Ni entran más factores en juego. En los años hubo un desabastecimiento que impulsó enormemente la investigación sobre su sustitución [36], y posteriormente la nueva directiva de salud europea lo considera como elemento con un carácter altamente cancerígeno [31], y prohíbe su manipulación es estado particulado.

El conjunto de estas causas ha supuesto un giro importante en el desarrollo de los aceros de baja aleación pulvimetalúrgicos. Los esfuerzos se centraron en añadir elementos de aleación baratos con un efecto endurecedor importante. Los elementos considerados han sido el Cr, Mn y en menor medida Si, y poseen una alta afinidad por el oxígeno además de no presentar problemas de reciclabilidad. No obstante, su uso en la metalurgia convencional ha sido extenso por lo que sus propiedades son ampliamente conocidas.

El efecto beneficioso de estos elementos se ve incrementado con la adición de grafito, aumentando el endurecimiento por transformación a fases más resistentes, especialmente con los tratamientos térmicos. Por otro lado, si se combinan con otros elementos como Ni, Cu o Mo, se facilita en gran medida la optimización de las propiedades tras la sinterización.

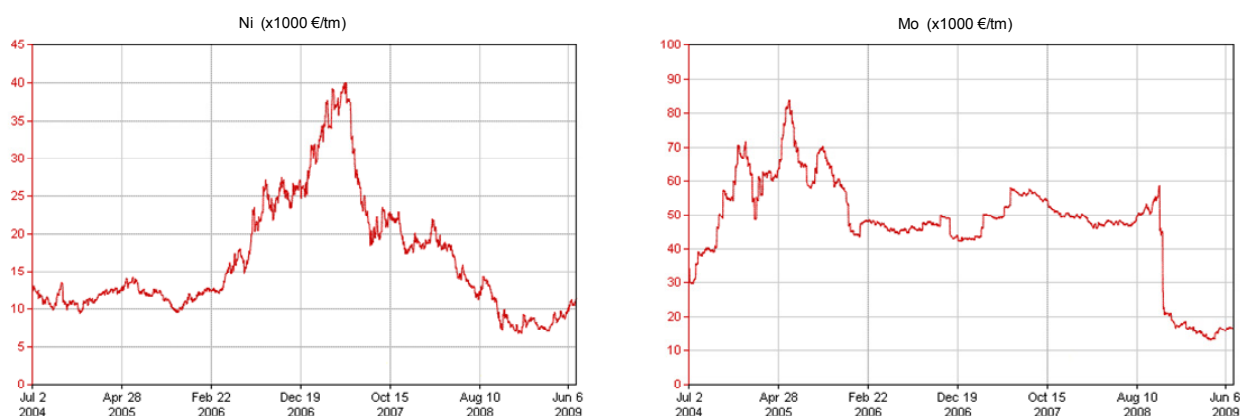


Figura 1.3 Evolución del precio de Ni y Mo durante los últimos cinco años¹.

¹ Datos recogidos el día 02/07/2009 en www.infomine.com

Como se verá a continuación, los sistemas con Cr, Mn y Si son susceptibles a ser tratados térmicamente de una manera satisfactoria, especialmente con contenidos en carbono en torno a 0.8%. Las propiedades de estos sistemas tras la sinterización alcanzan ya un nivel de resistencia superior a 800 MPa [4], que sería difícil llegar incluso con altas cantidades de otros elementos de aleación.

La principal ventaja del Cr como elemento de aleación es el efecto positivo que ejerce sobre la templabilidad del acero. Dicho aumento es similar a la del Mo y está muy por encima del aumento producido por el Ni o el Cu [37]. No obstante, la baja entalpía de formación estándar del óxido Cr_2O_3 , ($-259 \text{ kJ} \cdot (\text{g} \cdot \text{atom})^{-1}$) a temperaturas de sinterización normales (1120°C) implica que para evitar que se produzca dicha oxidación se requieran puntos de rocío extremadamente bajos ($< -50^\circ\text{C}$). Dichas condiciones de sinterización son muy exigentes de mantener a escala industrial.

El primer intento de industrialización de los sistemas de aleación con Cr se llevó a cabo a principios de los años 80 en Japón por las empresas *Sumitomo Metals* y *Kawasaki Steel Corporation*.

Por un lado, *Sumitomo Metals* comercializó una aleación 1Cr-0.8Mn-0.25Mo con buenas propiedades frente al desgaste. A partir de estos sistemas y gracias a su buenas propiedades lograron fabricar aceros de baja aleación con niveles de Cr de hasta 3%. Para poder controlar los niveles de oxígeno durante la fabricación de estos sistemas con alto contenido en Cr, propusieron cómo método de obtención la atomización en aceite. No obstante, el coste del proceso limitó en gran medida la expansión estos sistemas de aleación.

Paralelamente, *Kawasaki Steel Corporation* logró atomizar en agua polvos de Fe contenidos en Cr entre 1 y 3%. Al realizar la atomización en agua, el polvo fabricado tenía unos niveles de oxígeno muy elevados que limitaban su procesado a la sinterización en vacío con aporte extra de grafito.

Durante esta época se desarrollaron de manera muy satisfactoria aleaciones ferrosas de Mn-Cr, que sinterizadas en vacío y sometidas a tratamientos térmicos posteriores, alcanzaban resistencias a tracción en torno a 1300 MPa y exhibían una buena respuesta frente al desgaste.

Pero no fue hasta el año 1998 que se desarrolló y comercializó exitosamente una aleación con Cr. La empresa sueca Höganas AB lanza al mercado el sistema denominado Astaloy CrM [38]. La composición de este polvo prealeado y atomizado en agua es 3Cr+0.5Mo. Este nuevo sistema supone un intento innovador de llevar las composiciones típicas de los aceros de colada, a sistemas pulvimetalúrgicos.

Las ventajas que trajo consigo el Astaloy CrM se pueden resumir en cuatro: buenas propiedades a bajo coste (20% más barato que sistemas utilizados hasta la fecha), posibilidad de sinterizar en condiciones industriales, obtención de propiedades específicas mediante la correcta elección de los parámetros de la sinterización y es fácilmente reciclable (puesto que no contiene Cu).

Gracias al bajo contenido en oxígeno (0.2%) que se conseguía tras la atomización seguida de un proceso de recocido en H_2 y a la posibilidad de sinterizar a 1120°C , este nuevo sistema fue centro de numerosas investigaciones entre las que destacan [39-44].

No obstante, niveles mayores a 3% en Cr trajo consigo ciertos problemas de oxidación que entorpecían el proceso de sinterización. Este hecho, dio lugar al desarrollo de un nuevo sistema de aleación basado en Astaloy CrM pero disminuyendo sustancialmente el contenido en Cr. De este proyecto nace en el año 2002 el Astaloy CrL, cuya composición es Fe-1.5Cr-0.2Mo. Al reducir la cantidad de Cr a la mitad, se reduce la templabilidad que se facilita la reducción de la capa de óxido superficial durante la sinterización, es decir se modifican de este modo los mecanismos de transporte de masa.

Los aceros al Cr están muy cerca de superar la barrera que han tenido hasta ahora y alcanzar finalmente un uso industrial masivo [45] gracias sobre todo a la aparición de los sistemas Astaloy CrM y Astaloy CrL que son mucho más atractivos, en cuanto a precio se refieren, que los sistemas

atomizados y posteriormente reducidos, disponibles desde mediados de los años 80. La alta afinidad por el oxígeno del Cr se ha de tener siempre en cuenta, sin embargo, los productores de componentes están actualmente capacitados para sinterizar en atmósferas de alta pureza debido al control estricto que se ejerce sobre el contenido en grafito.

El último elemento en entrar en los aceros de baja aleación pulvimetalúrgicos fue el Mn. Al ser objeto importante de estudio de este trabajo, su evolución se analiza en un apartado distinto a continuación.

a) Aceros de baja aleación con Mn

Los primeros trabajos sobre la sinterización de aceros al Mn datan de finales de la década de 1940, donde Benesovsky et al. [46] comienzan tímidamente a dar los primeros pasos en el desarrollo de este tipo de aceros sinterizados. Los atractivos que hicieron que se introdujera un elemento, como el Mn, con muy alta afinidad por el oxígeno fueron principalmente dos: su bajo precio y la mejora en las propiedades mecánicas que aporta (con el factor de multiplicación más elevado), ya conocidas de los aceros al Mn de colada [47-56].

En torno al año 1970 se llevaron a cabo trabajos de investigación [57, 58] sobre el comportamiento frente a la sinterización y las propiedades mecánicas de estos sistemas. Estos trabajos se vieron impulsados por un desabastecimiento de Ni en el año 1970 [36], el cual hizo crecer el interés por parte de la industria de sustituir dicho elemento por Mn. Sin embargo, a pesar de la investigación que se llevó a cabo durante este periodo, no se produjeron aplicaciones industriales importantes. En primera instancia, la implementación industrial se vio entorpecida por la alta afinidad del Mn por el oxígeno, lo que exigía realizar el proceso de sinterización con puntos de rocío extremadamente bajos. Esta deficiencia tecnológica a su vez, impulsó el desarrollo de nuevos hornos de sinterización en los cuales se pudiese tener un mejor control de la pureza de la atmósfera del proceso. Estos avances, junto con una mejora sustancial en el manejo de los gases que se producen durante el proceso de sinterización, abrieron la posibilidad de industrializar la sinterización de sistemas Fe-Mn.

Es a mediados de los años 1970 cuando Zapf et al. [59] investigaron sobre aceros base Mn. En este trabajo estudiaron además del sistema binario Fe-Mn, el efecto que tiene sobre las propiedades finales la adición de otros elementos de aleación como el grafito, el Cr y el Cu.

Para el sistema binario Fe-Mn se experimentaron con distintas temperaturas y distintos tiempos de sinterización, además de usar dos fuentes distintas de Mn, por una parte Mn electrolítico, y por otra ferro-manganeso. En todos los casos llegaron a un estado homogéneo producido por difusión en estado sólido cuyas propiedades mecánicas eran independientes tanto de la fuente de Mn utilizada como de los parámetros del proceso empleados. De este modo, se alcanzaron resistencias a tracción en torno a los 600 MPa y valores de límite elástico alrededor de 450 MPa, para un contenido en Mn de 4-6%.

En cuanto a la incorporación de grafito al sistema de aleación, se determinó que el porcentaje con el que mejores propiedades obtenían estaba dentro del intervalo 0.6-0.8%, llegando a niveles de 650 MPa y 500 MPa para la resistencia a tracción y el límite elástico respectivamente. Además se vio que, para contenidos >2% de Mn, la influencia que tiene el carbono sobre las propiedades finales, es prácticamente imperceptible.

La afinidad que presenta el Cr por el oxígeno es muy similar a la del Mn, con lo que los parámetros del proceso de sinterización empleados son los mismos para ambos casos. Observaron que variando tanto el contenido en Mn como en Cr llegaban a valores de resistencia a tracción en torno a 800 MPa. Explicaron con este resultado que el carácter endurecedor del Mn se ve acentuado con la presencia de Cr.

Debido a la alta afinidad de ambos elementos de aleación planteados en el trabajo de Zapf et al. [59] la oxidación durante el proceso de sinterización es prácticamente inevitable. Con el fin de

solventar dicho problema, propusieron el uso de aleaciones maestras que contuvieran estos elementos de aleación.

A partir de entonces, el interés de las investigaciones dentro del campo de los aceros con Mn, se dirigió hacia el efecto sobre las propiedades mecánicas que tenía la cantidad de Mn y sobretodo el tipo de aleación maestra con la que se introducía el Mn en el sistema de aleación. Además, paralelamente a estos estudios, se examinó de una manera más precisa el ya conocido efecto de endurecimiento del Mn en el Fe además de sustituir, como ya se planteó con anterioridad, elementos de elevado coste como el Mo y el Ni [60, 61].

En 1980 A. Šalák publica la primera parte de un trabajo sobre el efecto de los materiales de partida sobre las propiedades mecánicas finales de aceros con Mn [62]. A la hora de explicar los resultados tiene en cuenta que durante la sinterización del sistema ternario Fe-Mn-C hay presencia porosidad secundaria cuando se introduce el Mn a través de una aleación maestra, incluso a temperaturas de 1100°C.

Las propiedades que obtuvo eran bastante interesantes ya que eran mejores que lo obtenido hasta la fecha, incluso con temperaturas de sinterización bajas (1120°C). Los trabajos publicados anteriormente a este recomendaban temperaturas de sinterización a partir de 1200°C con el fin de alcanzar una homogeneidad tanto estructural como química. No obstante, con temperaturas de sinterización relativamente bajas, alcanzó resistencias a tracción de 886 MPa tras la sinterización en amonía para una composición con 4.2% en Mn y 0.2% en C.

La segunda parte de este trabajo publicado por A.Šalák [63] hace alusión por primera vez a la evaporación del Mn durante el tratamiento térmico de la sinterización. La conclusión principal de esta investigación es la demostración de que el Mn, dada su alta presión de vapor (19.88 Pa a 1100°C), realmente se evapora durante la sinterización y este proceso además es función de la temperatura. Posteriormente, los vapores de Mn que se forman condensan sobre la superficie de las partículas de Fe. Esto da lugar a que tanto la sinterización como la aleación se den cuando el elemento de aleación, en este caso el Mn, está en estado gaseoso o tras la condensación. Además la aleación de las partículas de Fe se va a ver favorecida por el mecanismo de difusión evaporación-condensación que se forma, de modo que el Mn es capaz de introducirse en la superficie de la partícula de Fe en un tiempo relativamente corto y de manera homogénea.

La sublimación del Mn es un fenómeno muy estudiado y muy importante en la sinterización de aceros con este elemento, por este motivo se explicará en detalle en el siguiente apartado.

Como se ha visto, el alto interés por parte de los investigadores por el Mn en los aceros pulvimetalúrgicos ha supuesto que sea uno de los temas principales de investigación en los últimos 60 años. Para determinar en qué estado se encuentra en el presente dicha investigación, a continuación se recapitulan los principales aspectos estudiados hasta la fecha:

- El efecto del contenido en Mn y otros elementos de aleación sobre las propiedades mecánicas de piezas estructurales sinterizadas [6].
- El efecto de los elementos de aleación que forman fase líquida durante el proceso de sinterización sobre las propiedades mecánicas y la microestructura [34, 35, 64].
- La sustitución del Ni, dado su alto precio y la nueva legislación europea [31] que prohíbe su uso en forma de polvos elementales debido a su alto carácter cancerígeno. Por otra, se planteó también la sustitución del Cu por sus problemas de reciclabilidad.

El bajo precio actual del Mn (Figura 1.4), además de las mejoras de las propiedades mecánicas que produce en el sistema final ha sido, desde hace muchos años, una de las fuerzas impulsoras para incluir este elemento en el sistema de aleación de aceros sinterizados de baja aleación [62, 63, 65-68]. No obstante, la reticencia a añadir dicho elemento en sistemas de aceros pulvimetalúrgicos se ha basado en su altísima afinidad por el oxígeno y en la estabilidad de los óxidos que forma. Dichos óxidos se forman en el rango de temperaturas desde 400 a 1200°C. Las

estequiometrías Mn_3O_4 y MnO existen a temperaturas superiores a los 800°C [69] siendo de vital importancia su conocimiento a la hora de obtener aceros sinterizados con Mn.

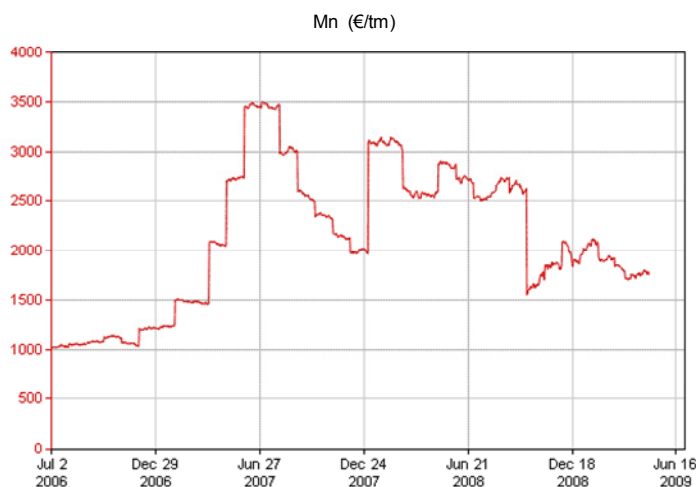


Figura 1.4 Evolución del precio de Mn durante los últimos 3 años^{II}.

e.2) Sensibilidad por el oxígeno y la sublimación del Mn

Como ya se ha dicho, la alta afinidad por el oxígeno y la estabilidad de los óxidos de Mn, han supuesto un gran obstáculo a la hora de desarrollar sistemas pulvimetalúrgicos con Mn. Además, el amplio rango de temperaturas a las que son estables dichos óxidos va a hacer casi imposible que no se formen, si no lo están ya, durante el proceso de sinterización. Teniendo en cuenta las condiciones de equilibrio de la estequiometría más estable, MnO en presencia de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ que se encuentran en la literatura y que están reportadas en la Tabla 1.1, es fácil notar la dificultad de alcanzar dichas condiciones de pureza de la atmósfera en procesos industriales. Dichos procesos se llevan a cabo normalmente en atmósferas de Endogas aunque también se emplean mezclas de $\text{N}_2\text{-H}_2$ o amoniaco disociado. Tal y como se puede observar en la Figura 1.5, la reducción de estos óxidos o bien la oxidación del Mn no se puede evitar utilizando aquellas atmósferas a temperaturas típicas de sinterización (1120°C), incluso a diferentes puntos de rocío.

El factor determinante en el proceso de oxidación-reducción para una concentración dada del elemento en cuestión, es el potencial de oxígeno en la atmósfera. El equilibrio entre el metal (M) y su óxido (MO) para un cierto potencial de oxígeno varía drásticamente con la temperatura. De este modo, cualquier óxido de metal puede reducirse aumentando la temperatura. En el caso del Mn, dicho incremento debería superar los 1250°C .

Tabla 1.1. Datos del equilibrio Mn/MnO en O_2 y en mezcla de gases $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ (a partir del diagrama de Ellingham-Richardson) [70]

Temperatura ($^\circ\text{C}$)							
600	700	800	900	1000	1100	1200	
10^{-23}	10^{-29}	10^{-25}	10^{-24}	10^{-19}	10^{-17}	10^{-15}	P_{O_2} (Pa)
$6 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$	10^6	$4 \cdot 10^5$	10^5	$5 \cdot 10^4$	10^4	$\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
-102	-90	-77	-70	-60	-54	-40	Punto de Rocío ($^\circ\text{C}$)

^{II} Datos recogidos el día 02/07/2009 en www.infomine.com

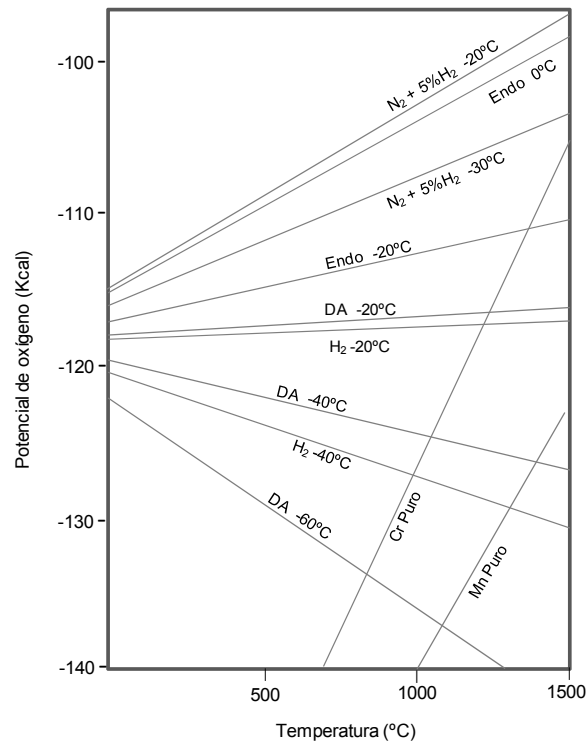


Figura 1.5. Potencial de oxígeno en atmósferas de Endogas, amoníaco disociado y de N_2 a diferentes puntos de rocío para Cr y Mn (las temperaturas que aparecen en el gráfico se refieren a los puntos de rocío de cada atmósfera) [71]

Durante el proceso de sinterización se establecen relaciones, equilibrios y en definitiva, interacciones entre las distintas especies. Por este motivo, es importante conocer la presión de vapor de los distintos elementos que van a estar presentes en la aleación así como la dependencia de esa con la temperatura.

Ya en el año 1980 [62, 63] se empezó a considerar la alta presión de vapor que presenta el Mn durante la sinterización de aceros. Más concretamente se comenzó a estudiar en qué modo afectaba a su difusión durante el calentamiento. La relaciona la presión de vapor del Mn con la temperatura

$$\text{eq.1.1} \quad \log p = A \cdot T^{-1} + B \cdot \log T + C \cdot T + D$$

Dónde A, B, C y D son constantes y tienen un valor de -14920, -1.96, 0 y 18.32 respectivamente para el caso del Mn. La temperatura T viene dada en K y la presión de vapor p en Pa. A partir de la eq.1.1 se pudieron calcular las presiones de vapor a distintas temperaturas de elementos de aleación típicos en aceros sinterizados. Dichos valores se recogen en la Tabla 1.2. Al comparar las presiones de vapor del Mn con la de los otros elementos queda en evidencia que, para temperaturas típicas de sinterización, ésta es mucho mayor. Es decir, ya durante la etapa de calentamiento de la sinterización se producirá la sublimación de las partículas de Mn libres que haya en el sistema. Como consecuencia de la sublimación se formará vapor de Mn alrededor del compacto.

En otros trabajos [65, 72, 73] se calcula cuánto es el volumen de Mn que realmente se sublimaba al aumentar la temperatura del proceso. Para ello, llevaron a diferentes temperaturas un compacto de Mn de volumen 1 cm^3 y midieron cuánto vapor se generaba. Observado los resultados representados en la Figura 1.6 se detectó que el Mn presente en un compacto empieza a sublimar

incluso durante la etapa de calentamiento y que a partir de 700°C, la sublimación ocurre de manera instantánea.

Tabla 1.2. Presión de vapor para Mo, Ni, Fe, Cr, Cu y Mn [67]

	Presión de Vapor [Pa]				
	900	1000	1100	1200	1300
Mo	$2.03 \cdot 10^{-17}$	$4.07 \cdot 10^{-15}$	$3.73 \cdot 10^{-13}$	$1.85 \cdot 10^{-11}$	$5.66 \cdot 10^{-11}$
Ni	$3.95 \cdot 10^{-6}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$2.68 \cdot 10^{-3}$	$2.25 \cdot 10^{-2}$
Fe	$2.99 \cdot 10^{-6}$	$6.47 \cdot 10^{-4}$	$8.85 \cdot 10^{-3}$	$8.40 \cdot 10^{-2}$	$5.93 \cdot 10^{-2}$
Cr	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$3.26 \cdot 10^{-3}$	$3.13 \cdot 10^{-2}$	$2.24 \cdot 10^{-1}$
Cu	$4.23 \cdot 10^{-4}$	$6.10 \cdot 10^{-3}$	$5.94 \cdot 10^{-3}$	$4.23 \cdot 10^{-1}$	2.33
Mn	0.380	3.23	19.88	98.69	366.70
	Temperatura [°C]				

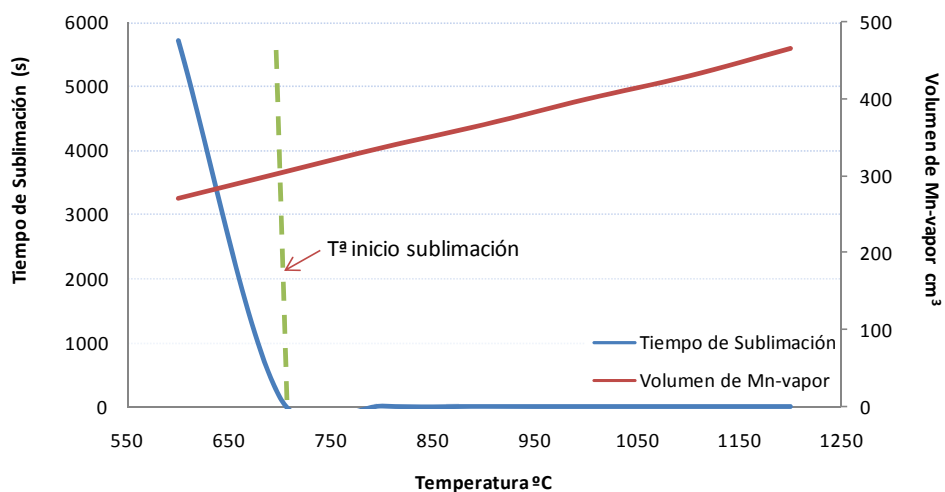


Figura 1.6. Variación del tiempo de sublimación y volumen de vapor de Mn sublimado con la temperatura.

Cierto es, que dichos experimentos fueron realizados con Mn puro, cuya actividad es mucho mayor que cuando se encuentra en solución sólida o en aleación maestra.

Por tanto, a la hora de sinterizar sistemas de aleación férreos se ha de tener en cuenta que la sublimación del Mn trae consigo ciertas consecuencias:

En primer lugar, dicho vapor rellena la porosidad abierta, ya que posee una mayor presión que la atmósfera que inicialmente rellenaba el poro y desplaza la atmósfera inicial. Al mismo tiempo el vapor de Mn se condensa sobre la superficie de las partículas de Fe. En este momento, las partículas de Fe son aleadas con Mn, empezando por la superficie y siguiendo un gradiente de concentración hacia el interior de la partícula. Esta aleación estará regida por los mecanismos de difusión dependientes de la temperatura, estructura y propiedades físicas de las partículas de Fe. Particularmente, la sublimación es una fuerza impulsora de la difusión para la aleación a través del mecanismo de difusión inducida por migración por borde de grano [66]. La condensación de los vapores de Mn se produce en la etapa de formación de los cuellos de sinterización, por tanto, al existir una capa superficial de Mn en los cuellos también, se endurecerán otorgando mejores propiedades al sistema final.

En segundo lugar, una cierta parte del Mn sublimado va a salir fuera del compacto quedándose alrededor del mismo formando una “nube” de vapor de Mn, que dada su gran afinidad por el oxígeno, reaccionará con él. Como producto de esta interacción es probable que se formen partículas finamente dispersas de MnO, que serán arrastradas por la atmósfera de sinterización. Es decir, la sublimación del Mn y su consiguiente reacción con el oxígeno formará una “nube” alrededor del compacto protegiéndolo de la oxidación. A este efecto, A. Šalak lo llamó “**efecto de auto-limpieza**” [63] del Mn, ya que supone la eliminación de oxígeno de la atmósfera de sinterización.

Por lo tanto, la sublimación del Mn durante la etapa de sinterización trae consigo ciertas ventajas que repercutirán directamente en las propiedades finales del producto así como en la facilitación del procesado. El Mn sublimado favorece que se creen mecanismos de transporte de masa gas-sólido, es decir, activa la sinterización y por tanto la densificación del compacto ocurrirá a menores temperaturas. Además, gracias a la eliminación local del oxígeno presente en la atmósfera de sinterización, se podrán usar atmósferas con puntos de rocío estándar ($\sim -30^{\circ}\text{C}$) [45, 70], es decir, con niveles de pureza no particularmente altos. No obstante, es necesario considerar el posible efecto que pueda tener el vapor de Mn generado sobre el material refractario del horno de sinterización.

1.1.1.2 Evolución de las características de los polvos a partir de sus aplicaciones.

La segunda parte importante a la hora de optimizar el sistema de aleación es precisamente la elección del método de adición de los diferentes elementos aleantes. El desarrollo de estos métodos ha estado muy ligado tanto a la creciente demanda como al desarrollo de nuevas tecnologías de producción además de a la incorporación de los distintos elementos de aleación, como se ha explicado anteriormente.

En la Figura 1.7 se recogen la evolución con el tiempo de los distintos grados de aleación paralelamente a la evolución de las principales aplicaciones industriales.

Centrándonos en la pulvimetalurgia del Fe, existen esencialmente dos métodos de elevada productividad distintos de fabricación de polvos, mediante atomización a partir del metal fundido y mediante la reducción de óxidos metálicos [74]. Con ambos procesos se obtienen polvos de Fe aptos para la fabricación de piezas pulvimetalúrgicas, pero existe una mayor demanda por los sistemas atomizados ya que se obtienen mayores densidades finales, mayor versatilidad de composiciones y morfologías de partícula.

Por el contrario la adición de los diferentes elementos de aleación a los polvos base de Fe se puede realizar por métodos muy diversos. Fue Hulthén [75] en el año 1981 quién hizo una revisión sobre las primeras 5 décadas de la industria pulvimetalúrgica. En ella explica cómo en los años 1930 la producción de polvo metálico se realizaba sólo a muy pequeña escala a partir de la reducción de óxidos bien con hidrógeno como agente reductor, mediante precipitados de cloruro de Fe o mediante la descomposición térmica de carbonilos de Fe.

Más delante, gracias al desarrollo de industrias de muy alto valor estratégico, como la del automóvil, se impulsó notablemente la investigación sobre nuevos sistemas de aleación. Es a finales de los años 1940 cuando se empieza a aplicar la teoría de la difusión para la fabricación de aleaciones metálicas [76]. Pero no fue hasta los años 1960 cuando realmente esta técnica de fabricación alcanzó su auge con la creación de polvos aleados parcialmente por difusión [77], en los que los elementos de aleación estaban adheridos a la superficie de las partículas de Fe base.

Durante el proceso de producción que emplean sistemas de aleación obtenidos por mezcla elemental podían llevar a variaciones en las propiedades de los componentes finales. Este hecho exigía que se adoptasen métodos adecuados de mezclado y sobretodo de empaquetamiento para que no se produjera una excesiva segregación durante el transporte del material. Esta problemática impulsó también el desarrollo de los sistemas parcialmente aleados (comercializados como Distalloys® [78]) y los sistemas de mezcla mediante ligante orgánico (comercializado como Starmix® [79] definido como sistemas “ready to press”).

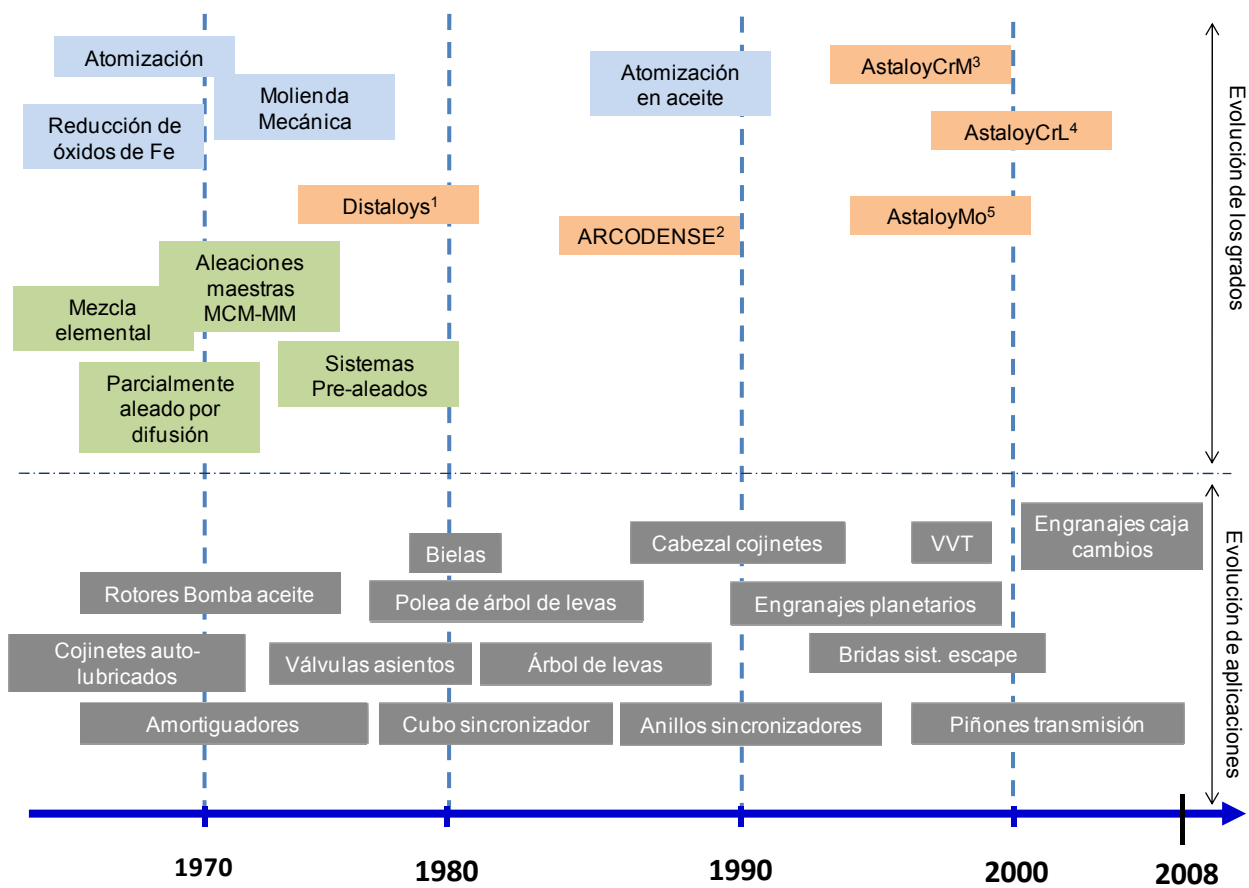


Figura 1.7. Evolución de las técnicas pulvimetalúrgicas y los sistemas de aleación y su implementación en el desarrollo de nuevos productos de la industria PM. ^{1,3-5} Calidades comercializadas por Höganäs AB, ² Calidad comercializada por Hoeganaes Co.

Mediante estas técnicas se previene en gran medida la segregación que ocurre en los sistemas obtenidos tras mezcla elemental, conservando la estabilidad dimensional y mejorando la templabilidad. Además, al no tener partículas enteramente aleadas, no se producen prácticamente pérdidas en la compresibilidad de los polvos. Además, las microestructuras que se obtienen con esta calidad de polvo son muy heterogéneas, hecho que aumenta la resistencia a fatiga [80].

Aunque la heterogeneidad de las aleaciones parcialmente aleadas por difusión es muy ventajosa en muchas de las propiedades mecánicas, puede suponer una desventaja para ciertas aplicaciones. La difusión en la red de Fe de los elementos de aleación típicos como el Ni y el Cu es limitada a las temperaturas de sinterización convencionales. Por este motivo se desarrollaron los sistemas basados en polvos prealeados.

Este método de fabricación consiste básicamente en fundir juntos todos los elementos que vayan a formar parte del sistema de aleación para ser posteriormente atomizado mediante la proyección de un fluido (gas o agua). Como resultado se obtiene un polvo homogéneo químicamente, con la misma composición química que la de la mezcla fundida de partida. Por lo tanto, se elimina la etapa de homogeneización de los elementos de aleación durante la sinterización.

El hecho de alea el polvo de Fe supone una reducción su compresibilidad, siendo esta reducción proporcional a la cantidad y al tipo de elemento de aleación. Generalmente, se ha de alcanzar un compromiso entre la cantidad de elementos a añadir y las propiedades finales deseadas. La pérdida de compresibilidad se puede compensar, por ejemplo, mediante rutas de procesado que

aumenten la densificación, por ejemplo, doble prensado doble sinterización, el sinter-forjado, compactación de polvos precalentados.

Aunque una consecuencia de los sistemas de polvo prealeado es que se reduce la compresibilidad respecto al polvo de Fe base, Fulmer et al. [81] encontraron que bajos niveles de Mo no afectan a la compresibilidad de los polvos. Además, se requerían temperaturas de presinterización mucho menores para la obtención de sistemas de alta densidad mediante la técnica de doble prensado doble sinterización.

Por otra parte, la homogeneidad química de los sistemas prealeados supone que sean también muy homogéneos en cuanto a sus propiedades, como puede ser la templabilidad. De hecho, en seguida se vio la facilidad que aportaban estos sistemas para ser tratados térmicamente o incluso obtener microestructuras típicas de enfriamientos muy rápidos pero a velocidades moderadas [12, 19, 80, 82-86].

Por lo tanto, la elección de un método de aleación u otro se debe hacer de acuerdo a cada caso en concreto teniendo en cuenta tanto sus ventajas como sus inconvenientes.

a) Aleaciones maestras

En la metalurgia convencional se han definido las aleaciones maestras como una aleación de ciertos elementos que se añade en pequeñas cantidades al baño de metal para proveer una composición deseada, modificar la textura o bien para desoxidar el material.

Al no existir baño de metal fundido en el proceso pulvimetalúrgico, la definición de aleación maestra en este caso tiene ciertas matizaciones.

Como se ha explicado anteriormente, los sistemas obtenidos por mezcla elemental, los parcialmente aleados o en los que los elementos de aleación se incorporan mediante ligantes, existe una limitada difusión de los elementos típicos de aleación (Ni, Cu y Mo). Una difusión incompleta supone que el endurecimiento teórico asociado a estos elementos costosos se alcance sólo de manera localizada.

Por otro lado, los elementos de aleación de bajo coste, Cr y Mn, y muy afines por el oxígeno son propensos a oxidarse tanto durante la etapa de obtención del polvo como durante la sinterización en atmósferas convencionales. El Mn lleva asociado además el fenómeno de sublimación, que dependiendo del modo en que es añadido al sistema de aleación puede producir la contaminación del horno de sinterización.

En definitiva, las aleaciones maestras dentro del campo de la metalurgia de los polvos, surgen como un método alternativo para introducir en el sistema de aleación de materiales sinterizados elementos con alta afinidad por el oxígeno.

El interés por introducir elementos con alta afinidad por el oxígeno en sistemas sinterizados hizo que, en la década de 1970, se comenzasen a desarrollar las aleaciones maestras que se denominaron MCM, MVM y MM [61, 66] y cuya composición se muestra en la Tabla 1.3. Como se puede observar estaban compuestas por una compleja mezcla de carburos cuya misión principal era la de reducir la actividad de Mn y Cr en cuanto a su oxidación. Estas aleaciones maestras contenían un 80% de carburos complejos y por tanto, también se introducía una cantidad importante de carbono en la aleación final.

Tabla 1.3. Composición química de las aleaciones maestras MCM, MVM y MM [66]

MCM(% en peso)						MVM (% en peso)						MM (% en peso)				
Mn	Cr	Mo	Fe	C	O	Mn	V	Mo	Fe	C	O	Mn	Mo	Fe	C	O
25	23	22	22	7	0.1	25.5	23	25.5	20	5	0.2-1	40	20	32	7	0.3

Como demuestra el trabajo de Banerjee et al. [87] la incorporación en los sistemas de aleación de estas aleaciones maestras suponía que durante la sinterización apareciese una fase líquida transitoria. De este modo, tanto el carbono como los otros elementos de aleación difundirán de una manera más eficiente a través de la matriz de Fe. La formación de esta fase líquida transitoria aceleraba los procesos de transporte de masa, y por tanto mejoraba la sinterización. Mediante el procesamiento de doble prensado y doble efecto se llegaron a valores de resistencia tan altos como 1400 MPa y con el sinter-forjado se alcanzaron resistencias en torno a los 2000 MPa.

Aunque los resultados obtenidos por Banerjee et al. fueron muy prometedores, no se pudieron industrializar puesto que la temperatura de sinterización que requería el proceso era 1280°C, más elevada que la industrial empleaba por aquel entonces. La razón de esta elevada temperatura era la necesidad de disolver completamente los carburos y por tanto, que los elementos de aleación entrasen en la matriz del Fe y así beneficiarse de sus propiedades.

Más adelante, fueron Hamiuddin et al. [88] quienes propusieron un sistema de aleaciones maestras alternativo pensado para ser sinterizado a temperaturas más bajas, alrededor de 1200°C. Como novedad introdujeron P en la aleación maestra es un elemento estabilizador de la ferrita y además aumentaba el intervalo formación de fase líquida transitoria. Además contrarrestaba la expansión volumétrica asociada a las aleaciones maestras MCM pudiendo alcanzar una variación dimensional nula, con el correcto ajuste de las composiciones. Las propiedades mecánicas que alcanzaron tras la sinterización no eran muy prometedoras (resistencia a tracción de 400 MPa y una dureza de 200 HV5) aunque efectivamente lograron sinterizar a temperaturas menores.

Los avances que se produjeron durante la década de los años 80 no fueron como se esperaban, ya que el alto desgaste que sufrían el utillaje de compactación no hacía viable el procesamiento de estos sistemas. Por este motivo en los años 1990 se abandonó esta línea de investigación debido principalmente a la difícil implementación industrial.

La tendencia por conseguir aceros pulvimetalúrgicos de alto rendimiento ha hecho que en los últimos 10 años se reanude la investigación sobre las aleaciones maestras. Este nuevo impulso ha estado condicionado por el desarrollo de las ferro-aleaciones con Cr, Mn y Mo, cuyo empleo en la fabricación de aceros de alto rendimiento ha sido ya patentado [89] y explotado de una manera muy exitosa en la industria automovilística por parte de *Stackpole Ltd.* en Canadá [90].

El último giro que ha tenido el campo de las aleaciones maestras en los aceros pulvimetalúrgicos ha sido el desarrollo de polvos con 10% Cr y 10% Mn atomizados con queroseno para evitar la oxidación [91]. Aunque existe un aporte extra de carbono en estos polvos, no son tan duros ni tan abrasivos como las primeras aleaciones maestras basadas en carburos metálicos. Además, mantienen la buena compresibilidad que tienen los polvos de Fe base. Actualmente el interés sobre estas aleaciones maestras ha crecido a raíz de los problemas asociados al Ni y Mo descritos en el apartado anterior.

Selecká et al. [70] han desarrollado un trabajo extenso sobre la adición de Mn a los sistemas de baja aleación a partir de ferro-aleaciones. Describen las propiedades de los sistemas tras la adición de 1 a 4% de Mn a través de ferro-aleaciones maestras basadas en sistemas prealeados con Mo. Obtuvieron, tras procesos estándar de sinterización (presión de compactación 600 MPa y temperatura de sinterización de 1120°C) resistencias a tracción de 650 MPa y dureza sobre 200 HV10. Estos resultados confirmaron que realmente se pueden obtener propiedades equivalentes al estándar MPIF35 que engloba las propiedades de los aceros de resistencia media, pero en este caso sin el uso de Cu ni Ni.

Un paso más hacia el uso efectivo de aleaciones maestras con Cr y Mn lo ha llevado a cabo la empresa sueca *IPS Steel Powders AB*. Han desarrollado una aleación maestra atomizada en queroseno basada en Fe puro con 10% en Cr y 10% en Mn [91, 92]. Como se ha dicho con antelación, el queroseno previene la oxidación durante la atomización formando además una capa superficial de carbono en las partículas. El uso de estas aleaciones maestras como aditivos en los aceros pulvimetalúrgicos evita las deficiencias encontradas con la adición de Mn elemental o con

Ferro-manganeso; ya que en este caso tanto Cr como Mn están ya aleados en la partícula de Fe y se reduce drásticamente su oxidación durante el proceso de sinterización. La capa superficial de C también ayuda a que se reduzca la oxidación y por tanto la sinterización se pueda llevar a cabo en atmósferas típicas de los hornos industriales, donde es más crítico mantener el flujo de gas necesario en horno de gran escala. De todos modos, se requieren temperaturas de sinterización altas para promover la difusión y la homogeneización de los elementos de aleación.

Beiss et al. [93] vieron que para alcanzar buenas propiedades mecánicas bastaba añadir un pequeño porcentaje de aleación maestra atomizada en queroseno. De este modo, propiedades como la densidad aparente, la velocidad de flujo, la compresibilidad o el cambio dimensional no se veían afectados. Los resultados de todas estas investigaciones confirmaron que efectivamente el Mn es un elemento viable en la industria pulvimetalúrgica tanto tecnológica como económicamente, siendo una buena alternativa a los elementos convencionales Ni y Cu. Asimismo, el uso de polvos atomizados en queroseno dio lugar a sistemas con buenas propiedades mecánicas tras un proceso de sinterización con velocidades de enfriamiento bajas.

En los últimos años, se ha continuado con el desarrollo de nuevas aleaciones maestras con el fin de minimizar costes y problemas sobre todo en la etapa de compactación. Castro et al. [94] han diseñado a partir de cálculos computacionales, la composición óptima de la aleación maestra para que se forme una fase líquida transitoria a la temperatura de sinterización estándar de 1120°C, y así favorecer la difusión de los elementos de aleación. Estas aleaciones, que tenían la finalidad de introducir el Mn en el sistema de aleación, fueron atomizadas en gas y lograron reducir la presión de vapor del Mn 10 veces, con lo que se evita que se pierda en exceso durante el ciclo térmico aunque no inhibe por completo la sublimación, apoyando así los mecanismos de transporte de masa.

Pero no sólo se están empleando las aleaciones maestras para introducir en el sistema elementos con alta afinidad por el oxígeno o para favorecer la formación de una fase líquida transitoria. Aprovechando que se pueden obtener partículas de aleación maestra con una distribución de tamaños muy pequeña, se están empleando para producir sistemas con un crecimiento de grano controlado [95-101].

1.1.2 Evolución de las técnicas de procesado

Como se ha visto anteriormente, el usuario final más importante de la industria pulvimetalúrgica es el sector del automóvil, estando presente en piezas del motor, de la transmisión y en los sistemas de frenado y dirección. Entre los años 1978 y 1996, el peso medio de componentes PM por vehículo creció de 2.5 a 6.1 kg mientras que en EEUU alcanzó 14 kg por vehículo. Como resultado de la obtención de componentes con muy altas densidades, gracias en su mayor parte a los avances tecnológicos en el procesado de materiales pulvimetalúrgicos, el peso por vehículo de estos componentes creció en Europa hasta 17 kg en el año 2004. Además, hay una tendencia creciente de sustitución de componentes fabricados mediante forja y mecanizado por componentes provenientes de la industria pulvimetalúrgica [14].

La ampliación del volumen de mercado de la industria pulvimetalúrgica está íntimamente ligada a la consecución de mayores densidades, es decir, a la reducción del volumen total de poros. Desde el principio del desarrollo de la industria de la metalurgia de los polvos, se ha sido consciente del efecto perjudicial que tiene la porosidad sobre las propiedades mecánicas [64, 102, 103] y muchos de los esfuerzos se han centrado en el desarrollo de procesos que permitieran obtener piezas de alta densidad.

Por tanto, las propiedades mecánicas finales del material están correlacionadas no sólo con el volumen de poros, sino también con la forma, tamaño y distribución de éstos [104]. A la hora de modificar el sistema de poros se puede actuar principalmente en tres partes del proceso de fabricación: bien aumentando la compresibilidad de los polvos de partida, desarrollando mejoras en el proceso de compactación que aumenten la densidad en verde o modificando los parámetros de la sinterización.

La preocupación por mejorar la densidad de los sistemas PM empieza desde la comercialización por parte de Höganäs AB de su primer Fe esponja en la década de 1930. Este sistema, que se fabricaba sin tratamiento de recocido posterior, llegaba a densidades en torno a 6 g/cm^3 . Unos años más tarde, en 1945, se introdujeron mejoras en el procesado de estos polvos (separación magnética y recocido en hidrógeno) que sirvieron para aumentar ligeramente la densidad hasta 6.3 g/cm^3 .

La aparición de los polvos atomizados en agua supuso un gran avance en cuanto a la densificación se refiere. En los primeros sistemas atomizados, los niveles de compresibilidad alcanzados no variaban mucho de los ya existentes Fe esponja, pero la optimización de este proceso mediante un mejor control de la oxidación, aumentó sobremanera su potencial industrial.

Con los sistemas de Fe atomizados se alcanzaban densidades de 7.2 g/cm^3 tras un proceso de compactación simple a temperatura ambiente. Parece ser que este sería el límite de densificación en verde que no sólo se debe a la propia limitación de compresibilidad del polvo en sí, sino también al volumen ocupado por el lubricante. Por este motivo se intenta mejorar la compresibilidad cambiando el sistema de lubricación del polvo por uno que lubrique directamente las paredes de la matriz.

Una vez que se alcanzó el límite de compresibilidad propio de los polvos de partida, se plantearon otras modificaciones que reguardaban el proceso de compactación. De este modo, a principio de los años 1990 surge la compactación de polvos precalentados, que no solo disminuía la cantidad de poros sino que además redondeaba su forma mejorando así las propiedades mecánicas [105]. Surge como alternativa al sinter-forjado que se venía usando desde la empresa GKN en el Reino Unido lo implementara en la cadena de producción de bielas para el motor del Porsche 928 V8 [106]. Esta técnica permitía eliminar casi por completo la porosidad de las piezas, pero su alto precio impulsó el desarrollo de métodos alternativos.

La compactación en caliente obligó a la fabricación de nuevos lubricantes que fueran capaces de soportar la temperatura del proceso ($\sim 130^\circ\text{C}$), ya que los que se habían utilizado hasta la fecha se degeneraban a dicha temperaturas haciendo imposible la extracción final de pieza. Este tema causó gran expectación en las conferencias internacionales de la década de los 90, donde los principales productores de polvos metálicos mundiales, Höganäs AB y Hoeganaes Corporation, presentaron sus nuevos sistemas de aleación que contenían ya lubricantes optimizados para el proceso de compactación de polvos precalentados [107, 108].

Compactando los polvos precalentados no solo aumentaba la densificación en verde (llegando a valores en torno a 7.4 g/cm^3 en un proceso en una etapa), sino que también la densidad final que se alcanza se distribuye homogéneamente a lo largo de todo el volumen, hecho esencial en la fabricación de piezas con formas complejas. Además, la temperatura durante la compactación favorece que los poros adquieran formas regulares, mejorando las propiedades a fatiga.

Posteriormente a esta técnica surge la compactación por impacto (*HVC High Velocity Compaction*) basada en la compactación con explosivos usada de manera extensiva en la década de los 80. La base de esta técnica de compactación es el aprovechamiento de la energía liberada tras una explosión para deformar plásticamente las partículas e inducir su soldadura en frío. Al ser esta energía liberada muy elevada, la deformación inducida será extrema lo que propicia que se alcancen densidades en verde en torno a 7.5 g/cm^3 .

Como la implementación industrial de procesos en los cuales están involucrados explosivos es muy difícil, se ha tratado eliminar esta parte y sustituirla por impactos, que lleven a densidades en verde superiores a las alcanzadas mediante los métodos tradicionales.

La consecución de altas densidades en verde, la capacidad de producir piezas de un tamaño relativamente grande con un índice de productividad alto y la mayor facilidad de eyección de la pieza tras la compactación son las principales ventajas que supone el método de compactación por impacto.

El hecho de mejorar en la medida de lo posible la densificación y la morfología y distribución de la porosidad en la etapa de compactación, supone tener un mejor control dimensional de la pieza. El proceso por tanto gana en versatilidad y en efectividad pudiéndose realizar procesos de mecanizado previos a la sinterización [109].

El siguiente paso en el que es posible actuar para mejorar la densificación es durante el proceso de sinterización. La aplicación de temperatura al compacto en verde favorece que exista un movimiento atómico y por tanto difusión dando lugar a los cuellos entre partículas que, al fin y al cabo, son los que otorgan las propiedades mecánicas finales. La difusión es muy dependiente de la temperatura, por lo que cuanto más esté favorecido el movimiento atómico más eficiente será la difusión, es decir, que estará tanto más favorecido cuanto mayor sea la temperatura de sinterización.

A principios de la década de los 90 el mercado automovilístico impulsó el desarrollo de la sinterización a alta temperatura^{III}, básicamente debido a dos razones: la ya disponibilidad de hornos capaces de soportar producciones empleando altas temperaturas de sinterización, y el reconocimiento, por parte de los propios ingenieros de la época, que efectivamente la sinterización a alta temperatura podría extender las aplicaciones de la industria pulvimetalúrgica a áreas que hasta entonces eran irrealizables [110].

Mediante el empleo de esta técnica se reduce el volumen de porosidad ya que se produce una reducción más eficaz de los óxidos y la difusión se ve favorecida. Este aumento de la densidad de la pieza final se traduce en una importante mejora de las propiedades mecánicas, resistencia a fatiga y a corrosión.

Además el aumento de densidad va acompañado de un aumento de la homogeneidad gracias a una difusión más efectiva, dando lugar a endurecimientos mayores y más acordes con lo establecido en los diagramas CCT (*continuous cooling transformation*).

Pero los procesos de alta temperatura tienen asociadas ciertas desventajas que obstaculizan su completa industrialización como el alto consumo de energía y el alto coste de mantenimiento de los hornos que disminuyen la vida útil de éstos. Además se disminuye la precisión dimensional y es más difícil evitar la formación de nitruros y óxidos durante la etapa de enfriamiento, ya que por cuestiones técnicas, está limitada en cierta medida.

1.1.2.1 Tratamientos térmicos: Modificación de la microestructura

Más de la mitad de la producción actual de componentes pulvimetalúrgicos hace uso de los tratamientos térmicos post-sinterización para obtener la resistencia y dureza deseadas. En la actualidad, la tendencia es llevar a cabo el tratamiento durante la etapa de enfriamiento de la sinterización, aunque lo más normal es que se haga en un proceso aparte.

En la Tabla 1.4 se recogen los tratamientos convencionales que también se aplican a sistemas pulvimetalúrgicos.

El objetivo principal de los tratamientos térmicos secundarios en los aceros sinterizados es establecer propiedades especiales de alto rendimiento de acuerdo a unos requisitos particulares, es decir, modificar las propiedades finales de modo que satisfagan los requisitos de aplicación para la que fueron diseñados.

Dichos requisitos serán los que determinen qué tratamiento térmico llevar a cabo y los parámetros de éste. Aunque son muchos los parámetros que influyen en un tratamiento térmico, el que tiene una mayor influencia sobre el resultado final es precisamente la porosidad, es decir la densidad. La porosidad reduce de manera importante la conductividad térmica del compacto por lo tanto características como la templabilidad se ven modificadas por la presencia de porosidad.

^{III} En el ámbito de los aceros sinterizados, entre 1200 y 1300°C

Tabla 1.4. Tratamientos térmicos y termoquímicos comunes aplicados a aceros pulvimetalúrgicos [74].

Tratamiento térmico	Descripción
Carbonitruración	Tratamiento de carburación a alta temperatura en una atmósfera basada en amoníaco que promueve la difusión tanto del C como del N a través de la superficie. Normalmente seguido por un proceso temple
Carburación	Calentamiento en presencia de una fuente de carbono, normalmente en atmósferas ricas en dicho elemento, de modo que se provea de una cantidad de carbono adicional en la superficie de la porosidad conectada para endurecer.
Nitrocarburación	Mediante baños de sales a baja temperatura (550°C) o tratamiento en gas con el fin de nitrurar la superficie aumentando simultáneamente la cantidad de carbono superficial
Temple	Enfriamiento rápido desde alta temperatura, normalmente el enfriamiento se consigue mediante la inmersión del acero caliente en un fluido como agua, aceite o polímero
Revenido	Tratamiento que se realiza tras el temple que transforma o modifica la martensita templada a través de la precipitación de cementita para mejorar la tenacidad a expensas de la dureza.

El estudio de la influencia de la porosidad en las diferentes propiedades de los materiales sinterizados han sido ampliamente estudiadas [111, 112] y en cuanto a la pérdida de conductividad térmica se refiere, postularon la eq.1.2 [113],

$$\text{eq.1.2} \quad k = k_{fd} \cdot (1 - 2\varepsilon)$$

donde, relaciona la conductividad térmica del material poroso k con la homónima del mismo material pero denso k_{fd} y con la porosidad existente ε .

Por lo tanto, en comparación con los metales de colada, los tratamientos térmicos en materiales pulvimetalúrgicos van a requerir en principio mayores temperaturas del proceso principal, o el uso de un medio de enfriamiento más eficaz. Se ha de tener en cuenta que los materiales porosos tienen tanto superficie externa (superficie propia de un cuerpo) como superficie interna (superficie de los poros). Por lo tanto, cuanto mayor sea la densidad mayor será también la conductividad térmica, con lo que se facilitará la correcta aplicación del tratamiento térmico [66].

Las peculiaridades debidas a la presencia de porosidad que presentan los sistemas sinterizados hacen que se ideen tratamientos térmicos propios a estos sistemas (Tabla 1.5).

Según German [74], para la correcta ejecución de los tratamientos térmicos es necesario determinar adecuadamente los siguientes parámetros, independientemente del tratamiento térmico elegido:

- Velocidad de calentamiento
- Velocidad de enfriamiento y atmósfera/medio de temple
- Temperaturas intermedias y tiempo de mantenimiento
- Temperaturas y tiempo de re-calentamiento
- Enfriamiento final y medio

Tabla 1.5. Tratamientos térmicos propios de los aceros pulvimetalúrgicos [74]

Tratamiento térmico	Descripción
Sinter-hardening	Obtención de bainitas o martensita revenida a través de un enfriamiento controlado desde la temperatura de sinterización.
Tratamiento al vapor	Tratamiento térmico realizado normalmente alrededor de 500°C en vapor con la finalidad de obtener superficies con tenaces óxidos de Fe.
Sinter-austempering	Obtención de bainitas inferiores tras un enfriamiento de temple desde la temperatura de sinterización hasta una temperatura 20°C por encima de la temperatura de inicio de transformación de la martensita (M_s)

a) *Sinter-hardening*

El objetivo de este tratamiento térmico es realizar en un solo paso la sinterización y un enfriamiento rápido por el cual se produzca la transformación martensítica o bainítica. Por este motivo, la finalidad de este tratamiento térmico no es sólo mejorar las propiedades y la productividad, sino también hacer que la producción de componentes con altas propiedades mecánicas sea realizable económicamente.

Además de la densidad de los componentes tratados existen otros parámetros inherentes al tratamiento térmico de sinter-hardening que son cruciales y determinantes de las propiedades alcanzadas. Estos son:

- Velocidad de enfriamiento: Es el parámetro más importante del proceso ya que influye de manera directa a la dureza final. A medida que aumenta la velocidad de enfriamiento, aumenta paralelamente la fracción de martensita o bainita, por tanto aumentan significativamente la resistencia a tracción, el módulo elástico y la dureza.

Puesto que sinterización y enfriamiento se realizan consecutivamente el fluido usado para alcanzar altas velocidades es siempre un gas. Existen trabajos que usaban como fluido refrigerante gases con alto contenido en hidrógeno [114] ya que este favorece que se produzca un enfriamiento lo suficientemente rápido para producir un temple. Se observa que a medida que aumenta la presión parcial de hidrógeno la fracción de martensita aumentaba y por consiguiente también aumentaba la dureza final del componente.

Otros autores [115-117] han utilizado nitrógeno como gas refrigerante. Variando la presión de este gas hasta 10 bar se pueden alcanzar velocidades de enfriamiento que van desde 5°C/s hasta 40°C/s, dependiendo también tanto de la sección transversal como de la masa de los componentes.

El enfriamiento por convección [118] sería una tercera alternativa para alcanzar velocidades de enfriamiento extremas dentro del horno de sinterización. Básicamente consiste en colocar las piezas dentro de un tubo que es refrigerado exteriormente con agua. El rango de velocidades de enfriamiento, entre 0.08°C/s y 2°C/s, es bastante menor que en el caso de usar gas, pero puede servir para sistemas de aleación con templeabilidad alta

- Temperatura de sinterización: Trabajos anteriores [119-121] han demostrado que cuanto mayor es la temperatura de sinterización mayor es la homogeneidad microestructural, y por tanto, se aumenta la facilidad del acero para formar martensita. Además, con altas

temperaturas de sinterización los cuellos entre partículas serán más robustos y la densidad será mayor. Al aumentar la densidad del compacto aumenta la conductividad térmica con lo que se mejoran los procesos de enfriamiento rápido [122].

Además, altas temperaturas de sinterización favorecen la difusión de los elementos de aleación y por consiguiente aumenta la templabilidad y las propiedades mecánicas. La mejora de las propiedades se basa en un aumento de la velocidad de los mecanismos de transporte de masa, pero se ha de tener en cuenta que este aumento de la movilidad de los átomos favorece también que el tamaño de grano aumente, lo cual establece un límite a la temperatura y tiempo de sinterización.

- Tiempo de sinterización: temperatura y tiempo de sinterización son dos parámetros que están íntimamente ligados pero que exigen un control exhaustivo. Es sabido que el mantenimiento de la temperatura de sinterización está relacionado directamente con las propiedades finales, es decir, que mayores tiempos de mantenimiento darán mejores propiedades mecánicas pues que se favorecen los mecanismos de transporte de masa. No obstante, un tiempo de mantenimiento excesivo puede producir un crecimiento de grano tal que suponga el detrimento en las propiedades finales.
- Elementos de aleación: tanto los elementos de aleación como el modo en el que han sido añadidos al sistema influyen de manera muy importante en la templabilidad del acero.

La adición de grafito hasta un cierto nivel crítico, aumenta la temperatura de transformación de martensita y por tanto la templabilidad [123-125]. Superado este límite, aumenta la cantidad de austenita retenida en el estado final ya que las temperaturas de transformación martensítica disminuyen, empeorando las propiedades mecánicas.

Tanto el Cu, el Ni como el Mo aumentan la templabilidad de los aceros pero en diferente grado. Tal y como se explicó en el apartado anterior estos elementos de aleación también mejoran las propiedades mecánicas. El Mo adelanta la formación de bainita y retrasa la formación de perlita, con lo que tanto las curvas del diagrama TTT (temperatura - transición - tiempo) tanto de la transición perlítica como la bainítica se retrasan. Es el tercer elemento que más aumenta la templabilidad después del Mn y Cr y su baja afinidad por el oxígeno lo hace el elemento idóneo para sistemas tratados térmicamente. Por este motivo, muchos han sido los trabajos sobre tratamientos térmicos realizados con sistemas de aleación con estos elementos [37, 111, 117, 126-131].

Como ya se ha visto, la evolución que han seguido los elementos de aleación ha hecho que se estén centrando los esfuerzos en añadir elementos con muy alta afinidad por el oxígeno, es decir, Cr y Mn. Las propiedades de dichos elementos son ampliamente conocidas así como las facilidades que aportan en la realización del tratamiento térmico [44, 45, 108, 115, 116, 132].

b) Austempering

La finalidad del tratamiento térmico de austempering es obtener un acero con una estructura completamente bainítica, por ello que también reciba el nombre de temple bainítico. Este tratamiento se ha usado de manera extensiva como sustituto del tratamiento combinado de temple y revenido ya que ofrece ciertas ventajas como por ejemplo mayor tenacidad, resistencia a impacto y mejor ductilidad para un valor de dureza dado [133]. Además, con el tratamiento térmico de austempering se reduce la aparición de grietas, es decir, la fragilización que genera el proceso combinado de temple y revenido.

Durante el ciclo térmico del temple bainítico, mostrado en la Figura 1.8, el acero es austenizado a una temperatura adecuada para facilitar la disolución de los carburos en la matriz. Seguidamente se realiza un enfriamiento rápido en distintos medios (sales, gas) hasta una temperatura ligeramente superior a la temperatura de transformación martensítica (M_s), la cual se mantiene durante el tiempo necesario para obtener la microestructura deseada.

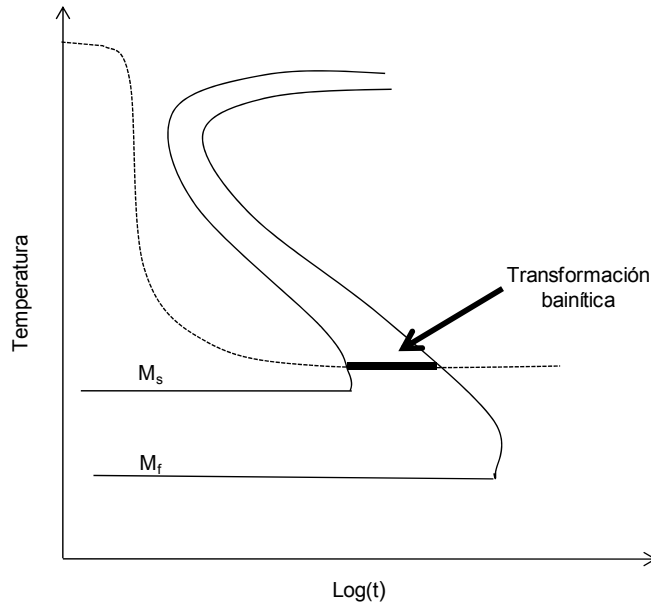


Figura 1.8. Esquema del ciclo térmico de proceso de austempering. M_s y M_f son las temperaturas de transición martensítica inicial y final respectivamente. Las curvas TTT representadas son propias de un acero al Mn.

El temple bainítico se lleva realizando en aceros de colada desde los años 1950 [134] utilizando diferentes medios para producir el enfriamiento hasta temperaturas de transición bainítica. Dichos medios han sido tradicionalmente aire [134], y los baños de sales [135]. La temperatura de dicho baño depende principalmente de la composición del acero que está siendo tratado y de las propiedades finales que se quieran alcanzar. La velocidad de enfriamiento desde la temperatura de austenización debe ser lo suficientemente alta como para evitar que se produzcan las transformaciones ferríticas o perlíticas. Seguidamente se mantiene el acero dentro del baño el tiempo suficiente para alcanzar la transformación bainítica completa. Finalmente, el enfriamiento hasta temperatura ambiente puede realizarse a diferentes velocidades.

Resumiendo, el temple bainítico convencional, asegura mayores durezas y resistencias pero una ductilidad un tanto pobre, debido precisamente a que se pretende obtener una microestructura completamente bainítica. Con el fin de mejorar dicha ductilidad, se modifica ligeramente el proceso para favorecer que se produzca también la transformación perlítica e incluso ferrítica y conseguir así aumentar la ductilidad, claro está, a expensas de la dureza. Además, dependiendo de la morfología de la bainita obtenida se tendrán unas propiedades u otras [136]. Por ejemplo, estructuras de bainita superior proporcionan mayor ductilidad mientras que las de bainita inferior mayor resistencia y dureza.

Los elementos de aleación de los aceros que serían tratados térmicamente para obtener estructuras bainíticas ha ido evolucionando paralelamente a las necesidades de cada momento. Inicialmente [137, 138], se vio el Si mejoraba sustancialmente las propiedades mecánicas de los aceros templados, incluso en pequeñas cantidades. Más adelante se introdujeron otros elementos de aleación, como el Mn o el Ni [139-141] pero siempre acompañados por Si. El Mo también es muy común en este tipo de aceros, pero su alto precio también ha hecho que se intensifiquen los esfuerzos en sustituirlo por otros elementos más rentables.

Aunque es muy extenso el trabajo y la aplicación de los aceros convencionales de colada tratados mediante ciclos de austempering, su uso en aceros pulvimetalúrgicos no se ha extendido de manera masiva. De hecho son muy pocos los trabajos realizados hasta la fecha, en primer lugar por los inconvenientes que la porosidad lleva asociados. Para una correcta aplicación del austempering es necesario que el material posea una conductividad térmica buena, además, la realización de dicho tratamiento en baños de sales o de plomo hace que los niveles de oxidación sean muy altos [142].

Aunque los baños de sales han demostrado ser una buena alternativa para la realización de dicho tratamiento térmico en aceros sinterizados, los trabajos se centran actualmente en realizar el enfriamiento mediante la inyección de gas a alta presión [115, 116], para evitar la oxidación superficial.

1.2 ALEACIÓN MECÁNICA

1.2.1 Desde la mezcla elemental a la obtención de aleaciones nano-estructuradas

La molienda mecánica es un proceso que se emplea con asiduidad en las industrias pulvimetalúrgica y minera. Tradicionalmente ha tenido un uso más bien orientado al procesado elemental de las materias primas, en las etapas de mezclado elemental y de conminución de las partículas. Cuando la molienda mecánica se emplea para este fin, las partículas o se mantienen inalteradas o solamente se fracturan en partículas de menor tamaño. Debido a la falta de cambios microestructurales interesantes que exhibían las partículas al ser fracturadas, la importancia y la finalidad inicial del proceso de molienda mecánica era bastante simple.

Pero fue Benjamin y su equipo [143, 144] a finales de los años 1960 quienes descubrieron que mediante la molienda de una mezcla de polvos de Ni y de aluminio en una atmósfera de carácter oxidante se llegaba a un estado en el que las partículas base de Ni y Al contenían dispersos en su interior óxidos de éstos. Esto se debía a que durante el proceso de molienda en atmósfera oxidante, las capas superficiales de óxido que se iban formando, se fracturaban y posteriormente se incorporaban a las partículas sólidas base mediante mecanismos de soldadura en frío. Además, la soldadura en frío que se producía era tan fina que las intercaras que generaba se convertían en parte integrante de la partícula en sí. No obstante, este descubrimiento se basó en el trabajo publicado por Hoyt [145] en el año 1930, en el cual informa sobre la posibilidad de recubrir WC con Co mediante técnicas de molienda con esferas.

En paralelo, encontraron que durante el proceso de molienda mecánica se producía además una deformación plástica de las partículas generalizada y muy elevada. Fue entonces cuando se abrió el camino hacia la obtención de nuevas aleaciones obtenidas mediante molienda mecánica. El térmico clásico de molienda mecánica no implica la obtención de nuevos materiales distintos a los de partida, por este motivo Benjamin bautizó al nuevo proceso como aleación mecánica. Sin embargo, en aquel momento este nuevo término metalúrgico no fue bien aceptado ya que alegaban que realmente, a parte de la oxidación propia de las partículas que se produce, no hay una verdadera aleación entre las partículas durante el proceso de molienda [146].

La mayor parte del trabajo publicado sobre aleación mecánica hasta el año 1980 se concentraba en la producción de sistemas endurecidos mediante dispersión de óxidos en aleaciones de Fe, Ni y Al principalmente. Fueron Koch et al. [147] en el año 1983 quienes publicaron un trabajo en el que demostraban que efectivamente la molienda mecánica además puede facilitar la aleación entre dos metales, mediante la obtención de un material en estado metaestable como puede ser una aleación amorfa. En dicho estudio, molieron una mezcla de polvos de Ni y Nb, y encontraron que a medida que progresaba el proceso de molienda se obtenía una aleación Ni-Nb amorfa. Este resultado corroboraba la idea inicial de Benjamin de que efectivamente, durante la molienda de polvos metálicos se forma aleación. Este descubrimiento elevó a la molienda mecánica a un nuevo nivel como método de fabricación de aleaciones.

Desde la publicación del trabajo de Koch et al. el término “aleación mecánica” se ha usado y ha sido aceptado por la comunidad científica de manera clara y extensiva. Además sirvió de punto de partida para multitud de investigadores que enfocaron su trabajo en el desarrollo de nuevos sistemas de aleaciones obtenidos a partir de aleación mecánica. Por este motivo, Koch es considerado como el padre de la aleación mecánica tal y como se entiende actualmente.

Aunque Benjamin, considerado pionero en esta técnica, empleó la molienda mecánica para la obtención de sistemas de aleación endurecidos mediante dispersión de óxidos, rápidamente se extendió su uso y se pudieron producir prácticamente todas las estructuras estables y metaestables que se obtenían a partir de técnicas de solidificación rápida. Además, se pudieron procesar soluciones sólidas y sistemas amorfos de elementos que son inmiscibles en fase líquida, hecho que dificultaba su procesamiento mediante técnicas de solidificación rápida. Dicha extensión de las aplicaciones de la molienda mecánica hizo precisamente que esta técnica se colocara a la vanguardia de los métodos de procesamiento existentes entonces [148].

A finales de los años 1980, se produjo una ampliación en el campo de aplicación de la molienda mecánica tras el trabajo publicado por Schaffer and McCormick [149]. En este trabajo se demostró que mediante los procesos de molienda mecánica no sólo se puede producir una aleación sino que también se pueden producir reacciones químicas. Vieron que mediante la molienda del sistema $\text{CuO} + \text{Ca}$ se llegaba a la reducción del óxido de metal obteniendo finalmente $\text{Cu} + \text{CaO}$. Este interesante resultado supuso la expansión del campo de aplicación de la molienda mecánica a procesos mecano-químicos, dónde se combinan la molienda mecánica y las reacciones químicas.

Los importantes avances que se realizaron en la década de los ochenta catapultaron la investigación y la aplicación del proceso de aleación mecánica a muchas y muy diversas áreas. Durante la década de 1990 se realizaron síntesis de sistemas metálicos basados en infinidad de mezclas como pueden ser Ti-Al [150], Ni-Ti, Fe-Ti [151], Mo-Al [152], Ni-Zr [153].

Además se comienza a hablar de la síntesis de polvos nano-estructurados mediante procesos de molienda mecánica [154]. Además se vio que mediante la molienda mecánica se obtuvieron sistemas metálicos con tamaños de grano nanométricos que no podían ser obtenidos mediante otros métodos tradicionales [155]. La deformación de un metal se localiza en las dislocaciones en los primeros estadios del proceso de molienda, así al aumentar la deformación la red cristalina aumenta la proporción de granos de tamaño nanométrico. El tamaño de grano que se alcanzó mediante procesos mecano-químicos está por debajo de los 100 nm [156-159]. La formación de nano-compuestos tiene un gran interés en multitud de áreas ya que las propiedades de estas partículas están cercanas a las propiedades teóricas.

Por otra parte, si además se muelen mezclas de metales diferentes, a medida que se reduce el tamaño del dominio cristalino, se produce la aleación de los diferentes elementos. Esto es debido, a que con la molienda mecánica, al ser un proceso muy energético se aumentan los límites de solubilidad con respecto a los del estado de equilibrio [160]. Además, la aleación o la formación de nuevos compuestos se ve facilitado por los procesos mecano y termo-químicos [161-166] y para su aplicación en otros metales como son los metales duros [167].

Pero no sólo se empleaba la molienda mecánica para materiales metálicos. Durante esta década se encuentran trabajos, por ejemplo, sobre la síntesis de materiales cerámicos mediante procesos de molienda de alta energía [168-172]. En los que se encuentran procesos tan dispares como la estabilización de ciertas fases mediante la formación de soluciones sólidas con aditivos o reducción de menas metálicas a temperatura ambiente. En ambos casos el exponente común es inducir reacciones en estado sólido a temperatura muy por debajo de la de equilibrio, siendo imposibles llevarlas a cabo a dicha temperatura sin el aporte energético que supone la molienda de alta energía. También empiezan a surgir los primeros trabajos sobre molienda mecánica para sistemas de materiales poliméricos [173, 174].

En los últimos 9 años, la aplicación de los procesos de aleación mecánica no ha hecho más que expandirse a áreas de alta complejidad y alta tecnología. Por ejemplo, se crean materiales de

partida para procesarlos mediante moldeo por inyección de polvos [175], creando de este modo sistemas con características muy particulares cuya ruta de procesamiento sería altamente difícil por métodos convencionales. Por otra parte, se estudia la síntesis de nuevos y muy complejos sistemas de aleación, con estequiometrías especiales como $Ta_{55}Zr_{10}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ [98, 176-181]. Además, se abarcan campos de altísimo interés industrial como la fabricación de aleaciones híbridas con una alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno [182-185].

1.2.2 Proceso de aleación mecánica

Durante el proceso de molienda de alta se energía se producen los fenómenos de deformación, soldadura en frío, fractura y re-soldadura. En el caso en que dos esferas de acero chocan, cierta cantidad de polvo queda atrapada entre ambas. Normalmente, en torno a 1000 partículas quedan atrapadas suponiendo un peso agregado de 2 mg, como se esquematiza en Figura 1.9. La fuerza de impacto deforma plásticamente las partículas de polvo produciendo un endurecimiento y fractura. Las nuevas superficies creadas permiten que las partículas se suelden produciendo un aumento del tamaño de partícula. Puesto que normalmente las partículas al principio tienen un carácter más dúctil, la tendencia que muestran es a la soldadura y por tanto aumentar el tamaño de partícula.

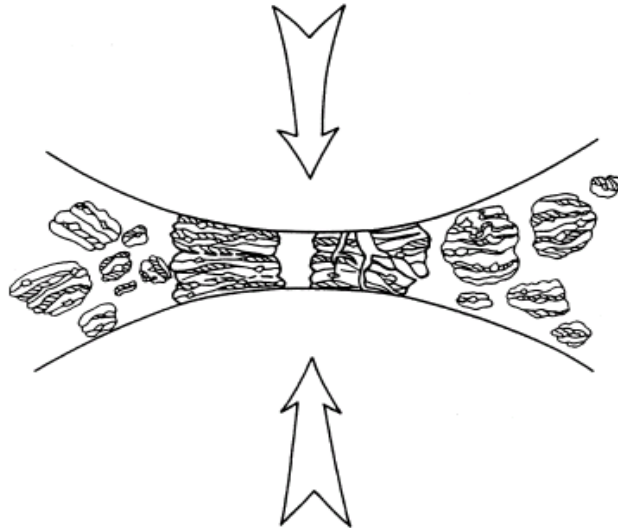


Figura 1.9. Colisión esquemática de esfera-polvo-esfera durante la molienda mecánica [186].

Con una deformación continuada, las partículas se endurecen y se rompen mediante un mecanismo de fallo por fatiga y/o mediante una fragmentación frágil. Los restos de la fragmentación pueden continuar reduciendo su tamaño cuando no haya fuerzas de aglomeración fuertes. En este punto del proceso, la tendencia a la fractura predomina sobre la soldadura en frío. Debido al continuo impacto entre las esferas, la estructura de las partículas se afina a medida que avanzamos en el proceso de molienda.

Después de moler durante un tiempo suficientemente largo se alcanza un estado estacionario de equilibrio entre la soldadura, que tiende a incrementar el tamaño de partícula, la fractura, que tiende a disminuirla. Las partículas más pequeñas pueden deformarse sin fracturarse y tienden a soldarse con otras para formar partículas de mayor tamaño, con una tendencia común de llegar a un mismo tamaño de partículas las partículas grandes y pequeñas. A este punto, cada partícula contiene substancialmente todos los elementos iniciales, en la misma proporción en la que fueron mezclados. Dichas partículas alcanzan la saturación de endurecimiento debido a la acumulación de energía de deformación.

1.2.2.1 Mecanismos de aleación mecánica

Dependiendo de la naturaleza relativa de los materiales de partida, se definen los tres mecanismos de aleación [187]:

- *Dúctil-dúctil*

Esta es la combinación ideal de materiales para la molienda mecánica. Esto se debe fundamentalmente al hecho de que la aleación entre dos componentes ocurre gracias a la acción continuada de la soldadura en frío y la fractura de las partículas de polvo; la soldadura en frío no puede ocurrir en los casos en que la partícula sea frágil.

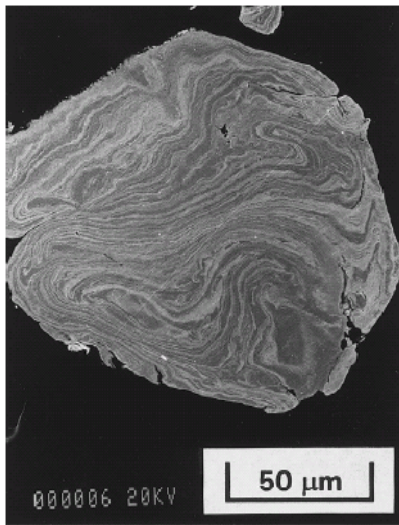


Figura 1.10. Imagen MEB de una partícula de Ag-Cu de estructura laminar fruto de un mecanismo dúctil-dúctil tras la molienda [187].

En los primeros estadios del proceso de molienda, las partículas se deforman formando partículas con forma aplanada como resultado de un proceso de micro-forja. Al mismo tiempo, se suelda a las esferas una capa de partículas que es beneficioso para el proceso ya que evita que éstas se desgasten demasiado durante el proceso. Seguidamente, las partículas planas se sueldan formando un compuesto con estructura laminar de los metales que constituyen la mezcla, como puede verse en la Figura 1.10. Aumentando el tiempo de molienda las partículas de polvo compuestas se endurecen por deformación, aumentando la dureza y por tanto el carácter frágil de las mismas, fragmentándose formando partículas más regulares. A tiempos de molienda aún más largos, las láminas elementales de las capas soldadas así como las partículas grandes y pequeñas de polvo se disponen de una manera más enrevesada en lugar de seguir la disposición lineal. Esto se debe fundamentalmente a una soldadura aleatoria junto con una morfología de partícula equiaxial en la que no existen direcciones preferenciales para dicha soldadura. La aleación propiamente dicha comienza en este estadio del proceso debida a la combinación de la disminución de las distancias de difusión, aumento de la concentración de defectos de red y al aumento de temperatura. Si se quiere llegar a niveles atómicos

de aleación se requieren tiempos todavía más largos de molienda, formándose compuestos intermetálicos, soluciones sólidas o incluso fases amorfas [143].

- *Dúctil-Frágil:*

En este caso, en las etapas iniciales del proceso de molienda, las partículas dúctiles se deforman adquiriendo una forma plana mientras que las partículas frágiles se fragmentan. Las partículas dúctiles fragmentadas tienden a ser atrapadas por las partículas más grandes y dúctiles. El constituyente frágil se dispersa a través de los espacios interlaminares, como se observa esquemáticamente en la Figura 1.11. Aumentando el tiempo de molienda, se endurecen las partículas dúctiles la estructura laminar se desordena y se hace más fina la composición de cada partícula converge hacia la composición de la mezcla inicial. Continuando con la molienda las láminas se vuelven aún más finas disminuyendo de una manera importante la distancia interlaminar, favoreciendo la dispersión homogénea de las partículas frágiles, que suelen ser óxidos.

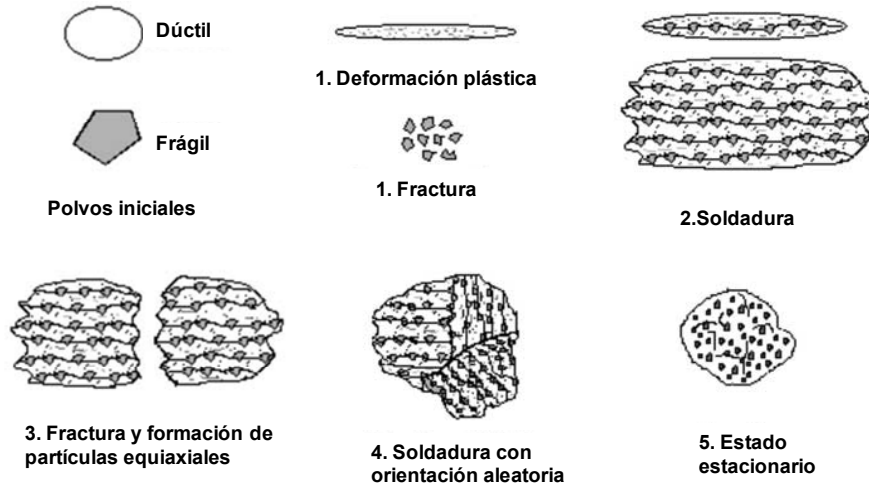


Figura 1.11. Esquema de la evolución microestructural durante la molienda de un sistema dúctil-frágil [188, 189]

- *Frágil-frágil:*

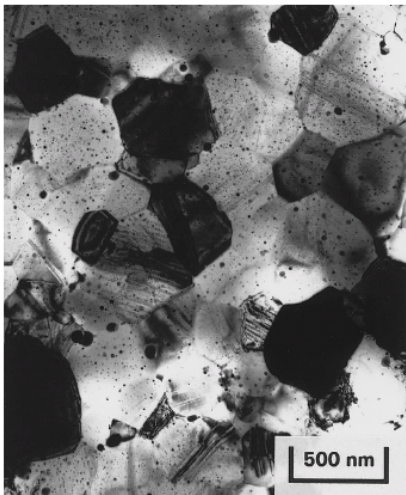


Figura 1.12. Micrografía de transmisión electrónica del sistema Si-Ge [187].

Desde un punto de vista intuitivo parece imposible que se pueda partir de un sistema en el que los componentes sean frágiles para llegar a un estado final de aleación. Puesto que no existen ningún componente dúctil que es el causante de la soldadura en frío, se estima poco probable que la aleación tenga lugar. No obstante, se han publicado trabajos en los que se consiguió la aleación de sistemas frágiles como en el caso del Si-Ge y Mn-B [190]. En este caso, los componentes se fragmentan durante el proceso de molienda y su tamaño de partícula se reduce progresiva y continuamente. Sin embargo, una partícula muy fina alcanza un tamaño crítico que ya no es posible reducir.

En este tipo de sistema se ha observado que el material con mayor dureza, es decir, el más frágil se ve embebido en el menos duro y por tanto menos frágil, como puede verse en la micrografía mostrada en la Figura 1.12 donde las partículas duras de Si se encuentran embebidas dentro de una matriz de Ge.

1.2.2.2 Etapas del proceso de la aleación mecánica

Los resultados de la alta energía impuesta por las colisiones continuas de bolas:polvo dependen tanto de la naturaleza como de las propiedades de los materiales de partida. Por lo tanto, las etapas que tienen lugar en la variación estructural, son diferentes en función de la ductilidad y endurecimiento de los materiales iniciales.

Las etapas del proceso de aleación mecánica para el caso del sistema dúctil-frágil se resumen gráficamente en la Figura 1.13 en base tanto a la evolución densidad aparente como al tiempo de molienda.

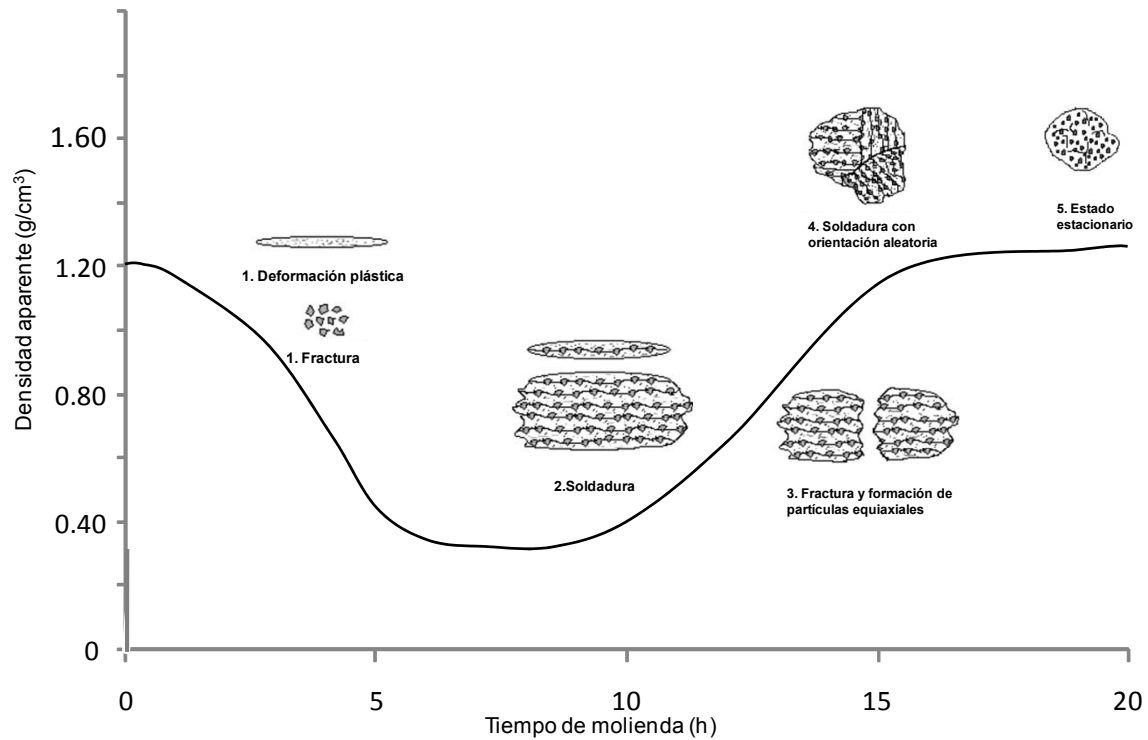


Figura 1.13. Resumen grafico de las etapas del proceso de aleación mecánica de un sistema dúctil-frágil en función de la densidad aparente a lo largo del tiempo de molienda para el sistema Al-0.69Si-0.24Cr-0.19Cu-0.06Fe [189].

Fogagnolo et al. [189] describieron el proceso de aleación mecánica para el caso del sistema dúctil-frágil como una secuencia de etapas temporales. Discernieron 5 etapas atendiendo a la distribución de tamaño de partícula así como a su morfología y a la estructura interna de las partículas de polvo:

1. *Etapas inicial:* Dada la diferente naturaleza de las partículas iniciales, durante los primeros instantes de la molienda, las partículas dúctiles se deforman plásticamente adquiriendo una morfología plana, lo cual hace disminuir la densidad aparente del sistema. Paralelamente, la fase frágil se fractura reduciendo su tamaño y conservando su morfología inicial. Por lo tanto, en el primera etapa existe un predominio compartido por los fenómenos de deformación plástica de la fase dúctil y fractura de la fase frágil.
2. *Etapas de predominio de la soldadura:* Cuando las partículas dúctiles comienzan a soldarse entre ellas, las partículas de la fase frágil quedan atrapadas entre dos o más de aquéllas partículas. Es decir, partículas fragmentadas se localizan en las intercaras de las partículas soldadas metálicas, dando como resultado partículas de material compuesto. Puesto que la soldadura es el mecanismo predominante de esta etapa, las partículas cambian su morfología mediante el apilamiento de unas sobre otras. Todos estos fenómenos, deformación, soldadura y dispersión en estado sólido, endurecen el material y definen por tanto la siguiente etapa. La formación de partículas compuestas por los polvos elementales y el aumento de la deformación plástica hacen que la dureza de las partículas registre un aumento considerable durante esta etapa.
3. *Etapas de formación de partículas equiaxiales:* Puesto que a este punto se ha producido un endurecimiento de las partículas, el mecanismo dominante en este caso es la fractura de las partículas de material compuesto.
4. *Etapas de soldadura con orientación aleatoria:* A medida que las partículas endurecidas se fracturan se va produciendo la soldadura de unas con otras de modo que se obtienen

nuevas partículas con diferentes orientaciones. Las partículas resultantes de dicha soldadura tienen una morfología regular, con lo que la densidad aparente aumenta dado que también lo hace el empaquetamiento de las partículas.

5. *Estado estacionario:* La prolongación del proceso de molienda hace que las partículas previamente soldadas se afinen, es decir, que la continua colisión de los medios moledores con éstas, produce que se homogeneícen microestructuralmente. Como resultado se obtienen partículas compuestas por ambas fases, equiaxiales en las que no se distinguen ya, mediante microscopía óptica, las intercaras de las partículas previamente soldadas.

1.2.2.3 Parámetros del proceso de molienda

El proceso de molienda mecánica, aún siendo bastante sencillo instrumentalmente, entraña cierta complejidad dado el número de parámetros que entran en juego y por tanto, que influyen en el resultado final. El proceso es tan sencillo como introducir la mezcla del sistema en las proporciones deseadas, moler durante el tiempo necesario para alcanzar el estadio final deseado y finalmente conformar el polvo molido. No obstante, la complejidad radica en todos los parámetros que determinan el proceso, los cuales se explican a continuación.

a. *Materiales de partida*

En cuanto a la naturaleza del material de partida, inicialmente no hay ningún tipo de restricción, pueden ser metálicos, cerámicos o poliméricos. No obstante, el tamaño de partícula debe estar comprendido dentro del rango 1-200 μm para asegurar en todo caso que sea menor al tamaño del agente de molienda.

A medida que se ha ido desarrollando el proceso de molienda mecánica, el sistema de carga se ha ido modificando. En los primeros trabajos se introducía siempre al menos 15% en volumen de un metal dúctil que actuaba como agente ligante. Más adelante, se vio que no era necesario añadir este pequeño porcentaje de polvo dúctil para poder obtener aleaciones de polvo frágil [191]. Por tanto, es posible producir aleaciones a partir de mezclas de polvo dúctil-dúctil, dúctil-frágil o incluso frágil-frágil.

b. *Tipo de molino:*

Existen en la industria numerosos tipos de molino de alta energía para la realización de la molienda mecánica. Las diferencias que hay entre unos sistemas y otros son la capacidad, el rendimiento de molienda y aplicaciones externas como enfriamiento, calentamiento. Los molinos más populares son el molino planetario de bolas y el molino de atrición. El primero, con una capacidad de molienda en torno a pocos cientos de gramos, toma su nombre del movimiento al que son sometidas las vasijas durante el proceso, ya que rotan sobre su propio eje y además alrededor de un eje central común, como ocurre con los planetas.

Puesto que dichos giros se producen en sentidos contrarios, se crea una fricción entre el medio de molienda y el polvo de partida debido al movimiento libre de aquél dentro de la vasija impactando con las partículas de polvo.

Por el contrario, el molino de atrición en un tambor estático el cual se rellena con esferas de pequeño tamaño y el movimiento se produce mediante la rotación de un árbol de palas. A velocidades altas de giro la fuerza centrífuga que se ejerce sobre las esferas de acero supera la fuerza de la gravedad, por lo que se produce el movimiento de las esferas a lo largo de todo el volumen del tambor, lo que facilita que se produzca el impacto con el polvo. En este tipo de molinos las cantidades de polvo que se pueden moler son mayores que en el caso anterior, llegando a cantidades en torno a los 40 Kg de polvo. Foto y esquema de funcionamiento se muestran en la Figura 1.14.

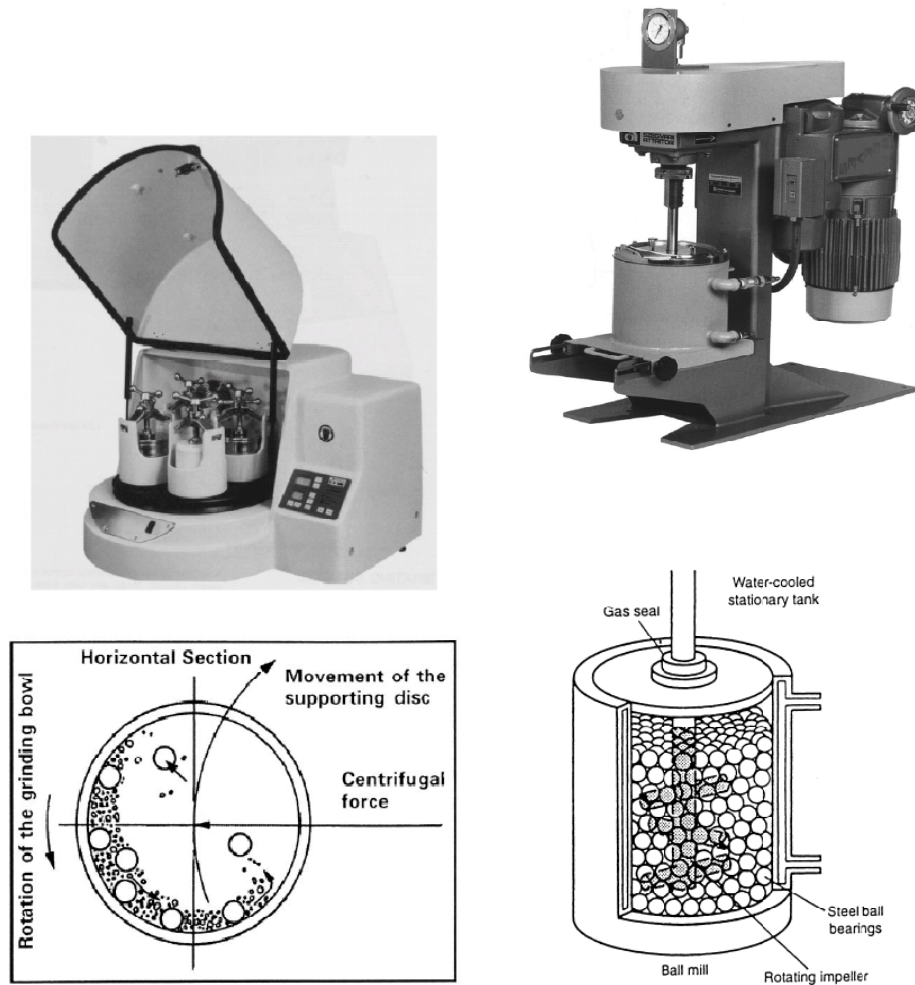


Figura 1.14 Izqa. Molino planetario de esferas. Dcha. Molino de atrición vertical [192].

Además existe un tercer tipo de molino, atendiendo al movimiento que realiza la vasija, denominado molino vibratorio. Este sistema está destinado únicamente a uso a escala de laboratorio ya que sólo tiene una capacidad de molienda de 10-20 g de polvo. El punto de interés de este molino es la energía del proceso que se puede alcanzar. Gracias a su alta velocidad de giro, en torno a las 1200 rpm, y el movimiento vibratorio describiendo un “8” en una pequeña longitud (5 cm) la velocidad que se le da al medio de molienda puede ser en torno a 5 m/s. Esta velocidad se traduce en que la fuerza de choque del medio de molienda con el polvo es muy elevada.

Pero no sólo existe la molienda mecánica a pequeña escala. Existen molinos industriales con capacidades superiores a 1.2 ton. A la hora de implementar industrialmente el proceso de molienda hay que tener en cuenta el tiempo de molienda necesario para llegar a un cierto estado disminuye cuando aumenta la energía suministrada por el molino. Por lo tanto, dado el gran tamaño de los molinos industriales, un proceso que a pequeña escala dure 20 horas puede llegar a durar días.

c. Velocidad de molienda:

Dependiendo del diseño del molino existen ciertas limitaciones de la velocidad máxima de giro que se puede emplear. Por ejemplo, en un molino convencional de boals, si la velocidad de rotación es excesivamente alta se quedarán en la parte superior de la vasija sin caer a la base de la misma, no produciéndose por tanto el impacto con el polvo que se encuentra en la base. Así pues, la velocidad de rotación ha de estar por debajo de la velocidad crítica con el fin de garantizar el

impacto de las esferas con el polvo a moler. Otra limitación a la velocidad de rotación es el incremento de temperatura que se produce en la vasija durante la molienda. En ciertos casos, este incremento puede suponer una ventaja en los procesos en los que se requiera una buena difusión para promover la homogeneización y/o la aleación de los polvos base.

Por el contrario, en otros casos puede suponer una gran desventaja ya que la alta temperatura acelera los procesos de transformación resultando en la descomposición de soluciones sólidas supersaturadas y otras fases metaestables formadas durante la molienda [193]. Asimismo, la alta temperatura puede producir contaminación en las partículas del polvo así como la excesiva oxidación del mismo.

d. *Tiempo de Molienda:*

Normalmente se escoge el tiempo de molienda necesario para alcanzar el estado estacionario entre la fractura y la soldadura de las partículas. Los tiempos de molienda óptimos varían de un molino a otro, así como del sistema de aleación que se esté utilizando, del ratio esferas:polvo y por supuesto del estado final al que se quiera llegar.

e. *Cuerpos moledores:*

La elección del material de los cuerpos moledores, que normalmente están conformados como esferas, es muy extenso y abarca desde los aceros endurecidos mediante tratamiento térmico hasta materiales con dureza muy elevada como WC-Co. La variedad es enorme debido a la versatilidad que ofrece el proceso. Los materiales más empleados, además de los ya citados, son los aceros de herramientas, aceros endurecidos al Cr, aceros revenidos y los aceros inoxidable.

A la hora de seleccionar el diámetro de las bolas se tienen que tener en cuenta una serie de aspectos básicos. Primero que un mayor tamaño de bola supondrá una mayor transferencia de energía en los choques. Además, se han publicado trabajos en los que se demuestra que el resultado de la aleación mecánica está íntimamente ligado con el tamaño de las bolas seleccionadas. Para un mismo sistema de polvo y un mismo tiempo de molienda, con el uso de bolas de mayor tamaño se llegaba a la solución sólida [194-197], mientras que con bolas más pequeñas sólo se alcanzaba una mezcla homogénea.

Otra posibilidad es combinar diferentes tamaños de bolas. Diversos trabajos [198, 199] han visto que moliendo con dos diámetros diferentes de bolas por una parte se minimiza la capa que se suelda a la superficie de las esferas y además se aumenta la aleatoriedad del movimiento de las esferas, evitando de este modo dicho movimiento siguiendo rutas constantes, las cuales minimizan la eficacia del proceso.

f. *Ratio en peso bolas:polvo:*

En literatura se encuentran ratios desde el 1:1 [200] hasta el 220:1 [201]. No obstante, el ratio 10:1 es el más usado cuando las vasijas de molienda tienen una capacidad limitada. En caso de molinos de atrición, donde el tambor puede albergar una mayor cantidad de polvo, los ratios utilizados más asiduamente son 50:1 y 100:1.

Dicho ratio tiene un efecto importante sobre el tiempo de molienda que se necesita para alcanzar la fase deseada del polvo molido. Cuanto mayor es el ratio esfera:polvo menor es el tiempo requerido. Además a altos ratios, debido a un aumento en la proporción en peso de las bolas, el número de colisiones por unidad de tiempo aumenta y consecuentemente se transfiere una cantidad mayor de energía a las partículas del polvo y por tanto la aleación ocurre antes.

g. *Llenado de la vasija:*

Puesto que la aleación de las partículas del material particulado ocurre como consecuencia del impacto de éstas con las esferas, es necesario garantizar un espacio suficiente para ambos sistemas se muevan libremente dentro de la vasija. Por lo tanto, el nivel de llenado de la vasija es un parámetro importante dentro del proceso global de la molienda mecánica.

h. Atmósfera del proceso de molienda:

La atmósfera en la que se realiza el proceso de molienda ejerce una gran influencia en la contaminación que pueda producirse. Por lo tanto, los polvos son molidos en vasijas en las que se ha hecho vacío previamente o bien se rellenan con un gas inerte como por ejemplo Ar o He. La atmósfera de Ar de elevada pureza es la que se usa más comúnmente ya que previene de la oxidación y minimiza la presencia de nitrógeno en el ambiente de molienda.

Asimismo, los procesos de llenado y vaciado de la vasija se llevan a cabo en cámaras de atmósfera controlada. No obstante, existe la posibilidad de usar otro tipo de atmósferas dependiendo de los objetivos del proceso de molienda. Por ejemplo, se pueden utilizar atmósferas de nitrógeno o amoníaco en aquellos casos en los que la producción de nitruros o la nitruración sean deseados.

Por otro lado, si durante la molienda hay aire dentro de la vasija se producirán óxidos que suponen un gran detrimento de las propiedades del polvo, con lo que es importante mantener la pureza de la atmósfera en niveles altos.

i. Agente controlador del proceso:

Las partículas de polvo se sueldan unas a otras en frío, especialmente cuando son dúctiles, debido a la alta deformación plástica que tiene lugar durante el proceso de molienda. No obstante, la aleación ocurrirá de manera satisfactoria cuando estén en equilibrio los fenómenos de soldadura en frío y la fractura de las partículas.

Estos agentes pueden ser sólidos, líquidos o gases y normalmente se trata de componentes orgánicos. La acción de estos agentes consiste en su adsorción a las partículas de polvo que minimiza la soldadura en frío entre dichas partículas y por tanto se inhibe la aglomeración. Existe una gran variedad de agentes controladores del proceso pero los más comunes son el ácido esteárico, hexano, etanol y metanol.

La mayoría de estos compuestos se descomponen durante el proceso de molienda, interaccionando con el polvo de partida y formando compuestos que son incluidos dentro del sistema en forma de inclusiones. Dichas inclusiones no tienen siempre un carácter perjudicial para el sistema de aleación puesto que pueden contribuir a aumentar la dureza del material [202-206]. La presencia de aire en la vasija o la molienda realizada a temperaturas criogénicas también suponen una disminución de la soldadura en frío debido principalmente al aumento de la fragilidad de las partículas.

j. Temperatura de molienda:

La temperatura del proceso de molienda es un parámetro importante ya que durante dicho proceso tienen lugar procesos de difusión para la formación de las fases respectivas de la aleación. Aunque la variación intencionada de la temperatura de molienda no es una práctica común, bien se puede enfriar mediante la adición de nitrógeno líquido o bien calentar mediante el aporte de energía eléctrica a la vasija directamente [207, 208].

BIBLIOGRAFÍA

1. W.Schatt and K.P. Wieters, *Powder metallurgy. Processing and materials* Ed EPMA ed. 1997.
2. M.F. Ashby and D.R.H.Jones, *Materiales para ingeniería* vol.2. Ed.Reverte. (Ed.Reverte, 2009) p. 13.
3. *Höganäs AB - Polvos de Hierro y Acero Höganäs para Componentes Sinterizados*. 1998: Höganäs AB.
4. Anónimo, *Kawasaki steel strives for perfection in iron powder production*. Metal Powder Report, 1990. **45**(6): p. 467-469.
5. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *High strength Si-Mn alloyed sintered steels - Microstructure and mechanical properties*. . Powder Metallurgy International, 1985. **17**(1): p. 13-16.
6. Cias, A., Mitchell S.C., Wronski A.S. *Processing, Microstructure and Properties of PM 0.6%C Manganese Steels*. in *International Conference on Powder Metallurgy& Particulate Materials*, . 1998. Las Vegas, Nevada (USA).
7. Hamiuddin, M., *Role of Mo in sintered steels* Powder Metallurgy International, 1983. **15**(3): p. 147-150.
8. Tengzelius J., B.C.-A.a.W.G. *High Strength Sintered Steels Containing Chromium and Manganese*. in *SAE International Conference*. 1981. Detroit, USA.
9. Lindqvist, B. *Molybdenum alloyed PM steels for surface hardening*. in *World Conference on Powder Metallurgy*. 1990.
10. Danninger, H., *Sintering of Mo Alloyed P/M Structural-Steels*. Powder Metallurgy International, 1988. **20**(4): p. 7-11.
11. *INCO NICKEL POWDERS - Production and properties of carbonyl nickel powder*. Metal Powder Report, 1984. **39**(5): p. 262-264.
12. Dautzenberg, N., et al., *Prealloyed heat-treatable steel powders for high strength, dimensionally accurate PM parts*. Metal Powder Report, 1990. **45**(11): p. 779-782.
13. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. First Edition ed. 1995: Cambridge International Science Publishing. pp. 205, 218.
14. Wronski, A.S. and J. Mascarenhas, *Recent developments in the powder metallurgy processing of steels*. Advanced Materials Forum li, 2004. **455-456**: p. 253-257.
15. Miura, H. and Y. Tokunaga, *The effect of phosphorus additions on the structure and mechanical properties of sintered iron compacts*. International Journal of Powder Metallurgy, 1985. **21**(4): p. 269.
16. Dautzenberg, N. and H.J. Dorweiler, *Dimensional behavior of Cu-C sintered steels*. Powder Metallurgy International, 1985. **17**(6): p. 279-282.
17. Gilevich, I.B., V.K. Makarov, and V.A. Starostin, *Iron-based sintered antifriction compsn. with increased hardness|also contains carbon, silicon, manganese, copper, chromium, molybdenum and additionally tin*. 1996, Patent Number(s): RU2044790-C1
18. Gilevich, I.B. and V.K. Makarov, *Iron-based antifriction material for engineering components|contains carbon, silicon, manganese, chromium, nickel, molybdenum, copper and phosphorus*. 1992, Patent Number(s): SU1671724-A1

19. Lindner, K.H. and R. Link, *New water-atomized tempering steel powder for high-strength and wear-resistant sintered steels in the automotive industry*. Stahl Und Eisen, 1994. **114**(8): p. 123-129.
20. Urano, S., K. Yamamoto, and Y. Tagaki, *Sintered iron alloy for valve seats|contg. closed cells infiltrated with copper alloy*. 1984, Nippon Piston Ring Co Ltd; Honda Giken Kogyo Kk.
21. Savchenko, Y.U.Y., A.E. Shilo, and V.I. Melnik, *Copper based binder for abrasive tool prodn.|contains tin antimony, aluminium oxide, glass and copper*. 1984, As Ukr Hard Materials.
22. Tracey, V.A., *Nickel sintered steels - Developments, status and prospects* Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1992, Vol 5, 1992: p. 303-314.
23. Kravic, A.F. and D.L. Pasquine, *Fatigue properties of sintered Ni steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 1969. **5**(1): p. 45-50.
24. Kravic, A.F. and A.B. Gloor, *Effect of heat-treatment and Cu on mechanical properties of some Ni alloy steels sintered at 1320 °C*. Powder Metallurgy, 1966. **9**(18): p. 185-191.
25. Drar, H. and A. Bergmark, *Initial fracture mechanisms in nickel alloyed PM steel*. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 1997. **20**(9): p. 1319-1330.
26. Castro, F., et al. *Heterogeneous microstructures for obtaining high-performance PM steels*. in *World congress on powder metallurgy and particulate materials*. 2008. Washington: Metal Powder Industries Federation.
27. Lindskog, P., *CONTROLLING HARDENABILITY OF SINTERED STEELS*. Powder Metallurgy, 1970. **13**(26): p. 280-286.
28. Nakamura, M. and K. Tsuya, *Effect of heat-treatment on structure and mechanical properties of sintered Fe-Ni alloys* Powder Metallurgy, 1983. **26**(3): p. 149-154.
29. Engstrom, U. and S. Allroth, *New PM steels achieves: High Strength objectives*. Metal Powder Report, 1986. **41**(8): p. 578.
30. Engstrom, U. and S. Allroth, *A newly developed sintered high strength material*. Metal Powder Report, 1986. **41**(11): p. 815-818.
31. *EU- Official Journal of the European Union - EU Carcinogen Directives 90/394/EEC and 91/322/EEC*.
32. Williams, N.J. and D.J. Burr, *Processing factors influencing properties of a sintered Ni-Mo steel*. Metallurgia and Metal Forming, 1973. **40**(3): p. 84-87.
33. Tracey, V.A., *Effect of powder and sintering variables on the properties of a sintered 5% Ni-Mo steel*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(1): p. 13-15.
34. Danninger, H., *Sintering of Mo Alloyed P/M Steels Prepared from Elemental Powders .2. Mo Homogenization and Dimensional Behavior*. Powder Metallurgy International, 1992. **24**(3): p. 163-168.
35. Danninger, H., D. Spoljaric, and B. Weiss, *Microstructural features limiting the performance of P/M steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 1997. **33**(4): p. 43.
36. Zapf, G., *Present status of Powder-Metallurgy in West Germany*. International Journal of Powder Metallurgy, 1973. **9**(3): p. 127-140.
37. Berg, S., *PM steel suitable for sinter hardening in respect of cost and performance* Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials -MPIF- 2001. **5**: p. 18-25.

38. Hull, M., *Astaloys CrM: new generation powder from Hoganas*. Powder Metallurgy, 1998. **41**(4): p. 232-233.
39. Youseffi, M., et al., *Sintering, microstructure, and mechanical properties of PM manganese-molybdenum steels*. Powder Metallurgy, 2000. **43**(4): p. 353-358.
40. Sulowski, M., *Structure and mechanical properties of Mn-Cr-MoPM steels sintered in different conditions*. Archives of Metallurgy and Materials, 2007. **52**: p. 617-625.
41. Kazior, J., et al., *Thermochemical treatment of Fe-Cr-Mo alloys*. Surface & Coatings Technology, 2002. **151**: p. PII S0257-8972(01)01656-5.
42. Engstrom, U. and S. Berg, *High density sintered steels for high performance applications*. Advanced Powder Technology Ii, 2001. **189-1**: p. 484-495.
43. Campos, M., D. Sanchez, and J.M. Torralba, *Sintering behaviour improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and others liquid phase promoters*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143**: p. 464-469.
44. Campos, M., et al., *Effect of heat treatments on Cr-Mo steels based on Astraloy CrM powder grade with manganese additions*. Advanced Powder Technology Iii, 2003. **416-4**: p. 82-88.
45. Danninger, H., et al., *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 23-32.
46. Benesovsky, F. and R. Kieffer, *Gesinterte Manganstähle Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 1950. **95**(8): p. 145.
47. Keehan, E., et al., *Influence of carbon, manganese and nickel on microstructure and properties of strong steel weld metals Part 2 - Impact toughness gain resulting from manganese reductions*. Science and Technology of Welding and Joining, 2006. **11**(1): p. 9-18.
48. Keehan, E., et al., *Influence of carbon, manganese and nickel on microstructure and properties of strong steel weld metals Part 3 - Increased strength resulting from carbon additions*. Science and Technology of Welding and Joining, 2006. **11**(1): p. 19-24.
49. Schlieper, G. and F. Thummler, *High-strength heat-treatable sintered steels containing Mn, Cr, V and Mo*. Powder Metallurgy International, 1979. **11**(4): p. 172-177.
50. Tyurin, A.G., *A role of manganese in the corrosion and electrochemical behavior of stainless steels*. Protection of Metals, 2005. **41**(1): p. 68-75.
51. Truffaut, E., *Manganese and Historical Development of the Steel-Industry*. Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques, 1994. **91**(11): p. 1703-1719.
52. Sil'man, G.I., *Alloys of the Fe-C-Mn system. Part 4. Special features of structure formation in manganese and high-manganese steels*. Metal Science and Heat Treatment, 2006. **48**(1-2): p. 3-8.
53. Richter, J., et al., *Influence of Mn and Si contents on structure and mechanical properties of ferritic-pearlitic HSLA steels* Steel Research, 1993. **64**(5): p. 267-274.
54. Reuben, R.L. and T.N. Baker, *Mechanical properties and microstructure of low carbon - 4% Mn steels*. Metals Technology, 1984. **11**(JAN): p. 6-13.
55. Pavlov, V.V., et al., *Railroad rails made of bainitic steel*. Metallurgist, 2007. **51**: p. 209-212.

56. Muramatsu, Y., *Mechanical properties of sintered-forged high Mn steels* Transactions of National Research Institute for Metals, 1984. **26**(1): p. 46-51.
57. Mauer K. and H. Grewe, *DEW-Tech. Ber.* 1968. **4**: p. 242.
58. Findeisen G. and J. Hewing, *Ind. Anzeiger*, 1970. **12 and 20**.
59. Zapf, G., G. Hoffmann, and K. Dalal, *Effect of Additional Alloying Elements on Properties of Sintered Manganese Steels*. Powder Metallurgy, 1975. **18**(35): p. 214-236.
60. Zapf, G., G. Hoffmann, and K. Dalal, *Eigenschaften betrieblich hergestellter mangangelierte Sinterstähle*. Arch. Eisenhüttenwesen, 1975: p. 287.
61. Zapf, G., G. Hoffmann, and K. Dalal, *Mit einer Vorlegierung hergestellte und vergütbare manganlegierte Sinterstähle*. Arch. Eisenhüttenwesen, 1975: p. 347.
62. Salak, A., *Sintered Manganese Steels .1. Effect of Structure of Initial Iron Powders Upon Mechanical-Properties*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(1): p. 28-31.
63. Salak, A., *Sintered Manganese Steels .2. Manganese Evaporation During Sintering*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): p. 72-75.
64. Danninger, H., *Secondary Porosity in Sintered Steels and Its Effects on Product Quality and Consistency*. Powder Metallurgy, 1987. **30**(2): p. 103-109.
65. Salak, A., *Manganese Vapor-Protection of Premixed Manganese Steels against Oxidation During Sintering*. Powder Metallurgy International, 1986. **18**(4): p. 266-272.
66. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. First Edition ed. 1995: Cambridge International Science Publishing.
67. Šalak, A., *Sublimation and Condensation of Manganese Vapours*. Pract. Met., 1985. **22**: p. 26-33.
68. Salak, A., *Diffusion Induced Grain-Boundary Migration by Iron-Powder Alloying by Manganese Vapor*. Kovove Materialy-Metallic Materials, 1989. **27**(2): p. 159-170.
69. Grethe, K., *Manganese-Properties and Technical Use*. 1972, Düsseldorf: Verlag Stahleisen.
70. Šalak, A., Selecká M., R. Bures, *Manganese in Ferrous Powder Metallurgy*. Powder Metallurgy in Progress, 2001. **1**(1): p. 41-58.
71. Tengzelius J., B.C.-A.a.G.J., *Limitations and Possibilities in the Utilization of Cr and Mn as Alloying Elements in High Strength Sintered Steels*. Modern Development in Powder Metallurgy, 1980. **13**: p. 19.
72. Dudrova, E., et al., *Industrial processing, microstructures and mechanical properties of Fe-(2-4)Mn (-0.85Mo)-(0.3-0.7)C sintered steels*. Powder Metallurgy, 2004. **47**(2): p. 181-190.
73. Salak, A., *Properties of sintered compacts and method of their preparation directly from technical iron-oxides*. Kovove Materialy-Metallic Materials, 1978. **16**(3): p. 377-390.
74. German, R.M., *Powder metallurgy or iron and steel*, ed. I. John Wiley and Sons. 1998, New York. pp. 303-354.
75. Hulthen, S.I., *5 decades of iron-powder production* International Journal of Powder Metallurgy, 1981. **17**(2): p. 81-106.

76. Duwez, P. and C.B. Jordan, *Application of the theory of diffusion to the formation of alloys in powder metallurgy* Transactions of the American Society for Metals, 1949. **41**: p. 194-212.
77. Bocchini, G.F., *Improvements to ferrous powders*. Metal Powder Report, 1992. **47**(2): p. 48-53.
78. Lindskog, P., Powder Metallurgy, 1976. **19**(2): p. 79-81.
79. Tengzelius, J. and U. Engstrom, *Influence on precision of PM parts of various binder additions to powder* Powder Metallurgy, 1985. **28**(1): p. 43-48.
80. Sonsino, C.M. and G. Schlieper, *Improvement of mechanical properties of diffusion-alloyed and prealloyed sintered steels by heat-treatments*. Powder Metallurgy International, 1992. **24**(6): p. 339-345.
81. Fulmer, J.J. and R.J. Causton, *Tensile, impact and fatigue performance of a new water atomised low alloyed powder ANCORSTEEL 85 HP*. 1990 Advances in Powder Metallurgy, Vols 1-3, 1990: p. B459-B486.
82. Khaleghi, M. and R. Haynes, *Heat-treatment of sintered steels made from a partially prealloyed iron powder*. Powder Metallurgy International, 1988. **20**(1): p. 9-12.
83. Gagné, M. and Y. Trudel, *High performance low-alloy steel powders*. Metal Powder Report, 1991. **46**(1): p. 40-44.
84. Gagne, M. and Y. Trudel, *Effects of steel powder prealloying on properties of sintered materials*. Metal Powder Report, 1992. **47**(10): p. 57-57.
85. Engstrom, U., C. Lindberg, and J. Tengzelius, *Powders and processes for high-performance PM steels* Powder Metallurgy, 1992. **35**(1): p. 67-72.
86. Cambronero, L.E.G., et al., *Influence of powders on final properties and microstructure of sintered Mo steels* Powder Metallurgy, 1994. **37**(1): p. 53-56.
87. Banerjee, S., V. Gemenetzi, and F. Thummler, *Liquid-phase formation during sintering of low-alloy steels with carbide-base master alloy additions* Powder Metallurgy, 1980. **23**(3): p. 126-129.
88. Hamiuddin, M. and G.S. Upadhyaya, *Effect of transition-metal carbides master alloy MCM on sintering of Fe and Fe-P powder mix*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): p. 65-69.
89. Sokolov, V.M., *Production of semi-finished product for manufacturing ferro- and master alloys, comprises agglomerating oxidized metal-containing fine and dustlike wastes, blending with liquid metallic melt, and holding blend until complete separation*. Patent Number: WO2006110117-A2; WO2006110117-A3. 2006, Sokolov V M.
90. Capus, J., *Master alloys may cause shift in perceptions of PM*. Metal Powder Report, 2006. **61**(1): p. 36-42.
91. Anómino, *Oil atomisation puts a different face on iron alloy powders*. Metal Powder Report, 2004. **59**(10): p. 26-27.
92. Torrens-Serra, J., J. Rodriguez-Viejo, and M.T. Clavaguera-Mora, *Nanocrystallization kinetics and glass forming ability of the Fe65Nb10B25 metallic alloy*. Physical Review B, 2007. **76**(21).
93. Beiss, P. and M. Dalgic, *Structure property relationships in porous sintered steels*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 37-42.

94. Castro, F., et al., *Processing routes for obtaining novel high performance Mn-containing PM steels*. Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: p. 705-708.
95. Kumar, G., H.X. Tang, and J. Schroers, *Nanomoulding with amorphous metals*. Nature, 2009. **457**(7231): p. 868-872.
96. Zhao, H.L., et al., *Preparation of Al-Ti-C-Sr master alloys and their refining efficiency on A356 alloy*. Materials Characterization, 2009. **60**(5): p. 377-383.
97. Wu, Y.P., et al., *A new technique to modify hypereutectic Al-24%Si alloys by a Si-P master alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **477**(1-2): p. 139-144.
98. Singh, S.S., et al., *Studies on laser sintering of mechanically alloyed Al50Ti40Si10 composite*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2009. **501**(1-2): p. 242-247.
99. Yang, M.B., et al., *Effect of Mg-10Sr master alloy on grain refinement of AZ31 magnesium alloy*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **491**(1-2): p. 440-445.
100. Zhang, M.J. and X.P. Guo, *Microstructure and properties of Nb-Cr based multi-element alloy*. Rare Metal Materials and Engineering, 2008. **37**(6): p. 984-988.
101. Wilshire, B. and P.J. Scharning, *Extrapolation of creep life data for 1Cr-0.5Mo steel*. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2008. **85**(10): p. 739-743.
102. Salak, A., *Effect of extreme sintering conditions upon properties of sintered Mn steels*. Powder Metallurgy International, 1984. **16**(6): p. 260-263.
103. Sicre-Artalejo, J., et al., *Study of the degradation of the alumina refractory during the sintering process of steels modified with Mn*. Boletín De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio, 2008. **47**(5): p. 305-310.
104. Blanco, L., et al., *Quantitative evaluation of porosity effects in sintered and heat treated high performance steels*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(4): p. 315-322.
105. Skoglund, P., M. Kejzerman, and I. Hauer, *High density PM components by high velocity compaction*. PM2TEC 2002 World Congress and Exhibition - Orlando, EEUU, 2004. **4**: p. 85-95.
106. Lindskog, P., *Influence of powders on the properties of PM steels*. Metal Powder Report, 1992. **47**(1): p. 32-37.
107. Capus, J., *Pushing the limits of densification*. Metal Powder Report, 1995. **50**(7-8): p. 30-31.
108. Capus, J., *Advanced PM alloys ready to challenge wrought steels*. Metal Powder Report, 1996. **51**(9): p. 17-19.
109. Benner, A. and P. Beiss, *Wear aspects during green machining of warm compacted PM steels*. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 2004. **35**(10-11): p. 663-669.
110. Sanderow, H.I., *High temperature sintering - a step in the continuous improvement cycle*. International Journal of Powder Metallurgy, 1991. **27**(4): p. 309-310.
111. Bocchini, G.F., et al., *Sinter hardening of low-alloy steels: influence of part geometry and physical properties of the material*. International Journal of Materials & Product Technology, 2007. **28**(3-4): p. 312-337.

112. Bocchini, G.F., *The influence of porosity on the characteristics of sintered materials* International Journal of Powder Metallurgy, 1986. **22**(3): p. 185-192.
113. Bocchini, G.F., *Influence of process parameters on precision of PM parts*. Powder Metallurgy, 1985. **28**(3): p. 155-165.
114. Blais, C., R.E. Serafini, and G. L'Esperance, *Effect of hydrogen concentration in cooling zone on sinter hardening*. International Journal of Powder Metallurgy, 2005. **41**(4): p. 33-41.
115. Zendrona, M., A. Molinari, and L. Girardini, *Hardenability of low alloy sintered Mn steels*. Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: p. 625-628.
116. Zendron, M., L. Girardini, and A. Molinari, *Vacuum heat treatment of sintered Mn steels: influence of martensite content on impact properties*. Powder Metallurgy, 2008. **51**(3): p. 237-244.
117. Ferguson, H., *The heat treatment of P/M gears*. Heat Treating, Vols 1 and 2, Proceedings, 2000: p. 989-993.
118. Sulowski, M. and P. Dudek, *The effect of cooling rate on the structure, porosity and mechanical properties of sinter-hardened Fe-3%Mn-0.8%C PM steels*. Archives of Metallurgy and Materials, 2008. **53**(3): p. 827-837.
119. Grevnov, L.M., *Heat treatment of sintered porous steels*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1998. **37**(11-12): p. 583-592.
120. Bolton, J.D., A.J. Gant, and R.J.M. Hague, *Liquid phase sintering of high speed steels* Journal of Materials Science, 1991. **26**(19): p. 5203-5211.
121. German, R.M., *Densification of prealloyed tool steel powders: Sintering model*. International Journal of Powder Metallurgy, 1997. **33**(6): p. 49-61.
122. Tengzelius, J. and C.A. Blande, *High temperature sintering of PM steels* Powder Metallurgy International, 1984. **16**(3): p. 133-137.
123. Skena, C., et al., *Hardenability characteristics of P/M alloy steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 1997. **33**(7): p. 25-30.
124. Prucher, T.R., *Heat treatment and carbon control for ferrous P/M alloys*. International Journal of Powder Metallurgy, 2003. **39**(7): p. 39-42.
125. Prucher, T., *Carburizing of iron based P/M components*. Heat Treating, Vols 1 and 2, Proceedings, 2000: p. 994-998.
126. Rutz, H.G., A.H. Graham, and A.B. Davala, *Sinter-hardening P/M steels*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1997, 1997: p. 83-820.
127. Ratzi, R., et al., *High strength synchronizer hubs by sinter-hardening*. Advanced Powder Technology Iii, 2003. **416-4**: p. 247-250.
128. Khersonsky, A., *Process and heat treating equipment for strain hardening of the sintered parts*. 1st International Non-Ferrous Processing and Technology Conference, 1997: p. 445-447.
129. Fulmer, J.J., *Sinter-hardening steels effect of pre-alloyed steel powder composition on mechanical properties* Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1994, Vol 6, 1994: p. 175-185.
130. Chagnon, F. and C. Ruas, *Properties and characteristics of sinter hardened P/M steels*. Advanced Powder Technology Ii, 2001. **189-1**: p. 369-374.

131. Causton, R.J. and J.J. Fulmer, *Sinter hardening low-alloy steels*. Metal Powder Report, 1992. **47**(10): p. 57-57.
132. Bhole, S.D. and H. Yu, *The mechanical properties of low carbon high Mn microalloyed steels* Canadian Metallurgical Quarterly, 1991. **30**(1): p. 45-54.
133. *Austempering of steel - ASM Handbook, vol.14*, ed. A. International. 1991. 152-163.
134. Fang, H.S., et al., *Creation of Air-Cooled Mn Series Bainitic Steels*. Journal of Iron and Steel Research International, 2008. **15**(6): p. 1-9.
135. Chakraborty, J., D. Bhattacharjee, and I. Manna, *Austempering of bearing steel for improved mechanical properties*. Scripta Materialia, 2008. **59**(2): p. 247-250.
136. Bhadeshia, H.K.D.H., *Bainite in steel*. The Institute of Materials. 1992, London.
137. Matas, S. and R.F. Hehemann, *retained austenite and the tempering of martensite* Nature, 1960. **187**(4738): p. 685-686.
138. Matas, S.J. and R.F. Hehemann, *The structure of bainite in hypoeutectoid steels* Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1961. **221**(1): p. 179-185.
139. Pomey, J., *Tempering of martensite and lower bainitic reaction. Cases of carbon-silicon and of carbon steels* Memoires Scientifiques De La Revue De Metallurgie, 1966. **63**(6): p. 509.
140. Bhadeshia, H. and D.V. Edmonds, *The mechanism of bainite formation in steels* Acta Metallurgica, 1980. **28**(9): p. 1265-1273.
141. Bhadeshia, H. and D.V. Edmonds, *Bainite transformation in a silicon steel* Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1979. **10**(7): p. 895-907.
142. Kamada, M., H. Miura, and Y. Tokunaga, *Austempering of Sintered Low-Alloy Steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 1991. **27**(3): p. 255-263.
143. Benjamin, J.S. and T.E. Volin, *Mechanism of mechanical alloying* Metallurgical Transactions, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
144. Benjamin, J.S., *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying* Metallurgical Transactions, 1970. **1**(10): p. 2943-2950.
145. Hoyt, S.L., Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers 1930. **89**: p. 9-20.
146. Zhang, D.L., *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*. Progress in Materials Science, 2004. **49**(3-4): p. 537-560.
147. Koch, C.C., et al., *Preparation of amorphous Ni60Nb40 by mechanical milling* Applied Physics Letters, 1983. **43**(11): p. 1017-1019.
148. Murty, B.S. and S. Ranganathan, *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. International Materials Reviews, 1998. **43**(3): p. 101-141.
149. Schaffer, G.B. and P.G. McCormick, *Reduction of metal-oxides by mechanical alloying* Applied Physics Letters, 1989. **55**(1): p. 45-46.
150. Bonetti, E., et al., *Amorphization and phase transformation in mechanically alloyed Ti-Al powders- Electron microscopy investigation* Materials Science and Technology, 1990. **6**(12): p. 1258-1262.

151. Eckert, J., L. Schultz, and K. Urban, *Synthesis of Ni-Ti and Fe-Ti alloys by mechanical milling - formation of amorphous phases and extended solid-solutions* Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **127**(1): p. 90-96.
152. Zdujic, M.V., K.F. Kobayashi, and P.H. Shingu, *Structural changes during mechanical alloying of elemental aluminum and molybdenum powders* Journal of Materials Science, 1991. **26**(20): p. 5502-5508.
153. Eckert, J., L. Schultz, and K. Urban, *Comparison of glass-formation by mechanical alloying and solid-state interdiffusion in Ni-Zr composites* Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **130**(3): p. 273-286.
154. Boolchand, P. and C.C. Koch, *A Mössbauer spectroscopy study of nanoscale Ge-Sn dispersions prepared by ball milling* Journal of Materials Research, 1992. **7**(10): p. 2876-2883.
155. Hays, V., et al., *Nanocrystalline Fe-Ni solid solutions prepared by mechanical alloying*. Nanostructured Materials, 1996. **7**(4): p. 411-420.
156. Ding, J., et al., *Structure and magnetic properties of ultrafine Fe powders by mechanochemical processing*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1996. **162**(2-3): p. 271-276.
157. Ding, J., et al., *Ultrafine Co and Ni particles prepared by mechanochemical processing*. Journal of Physics D-Applied Physics, 1996. **29**(9): p. 2365-2369.
158. Ding, J., et al., *Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process*. Journal of Alloys and Compounds, 1996. **234**(2): p. L1-L3.
159. Ding, J., et al., *Mechanochemical synthesis of ultrafine Fe powder*. Applied Physics Letters, 1995. **67**(25): p. 3804-3806.
160. Gaffet, E., N. Malhouroux, and M. Abdellaoui, *Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system*. Journal of Alloys and Compounds, 1993. **194**(2): p. 339-360.
161. Eleskandarany, M.S., et al., *Mechanically assisted solid-state hydrogenation for formation of nanocrystalline NiTiH₃* Journal of Alloys and Compounds, 1995. **218**(1): p. 36-43.
162. Yin, F., et al., *Mechanical milling induced phase transformation in orthorhombic nanocrystalline MnP compound*. Nanostructured Materials, 1997. **8**(5): p. 587-594.
163. Shantha, K., G.N. Subbanna, and K.B.R. Varma, *Mechanically activated synthesis of nanocrystalline powders of ferroelectric bismuth vanadate*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **142**(1): p. 41-47.
164. Petrovic, P., et al., *Properties of the nanocrystalline Finemet alloys prepared by mechanochemical way*. Acta Physica Slovaca, 1998. **48**(6): p. 703-706.
165. Grandi, T.A., V.H.F. dos Santos, and J.C. de Lima, *Role of interfacial structure in nanostructured elemental metals: a new thermo-mechanical process for the preparation of nanostructured binary alloys*. Solid State Communications, 1999. **110**(12): p. 673-677.
166. Guerrero-Paz, J. and D. Jaramillo-Vigueras, *Nanometric grain formation in ductile powders by low-energy ball milling*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(8): p. 1123-1132.
167. Welham, N.J. and D.J. Llewellyn, *Formation of nanometric hard materials by cold milling*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(16): p. 2833-2841.

168. Michel, D., et al., *Ceramic oxides prepared by mechanical processing* Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques, 1993. **90**(2): p. 219-225.
169. Michel, D., et al., *Stabilized zirconias prepared by mechanical alloying* Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(11): p. 2884-2888.
170. Li, H.P. and J. Liu, *Processing fine ceramic powders by a combination of self-propagating high-temperature synthesis and high energy milling*. Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, 1996. **27**(1): p. 1-8.
171. Warris, C.J. and P.G. McCormick, *Mechanochemical processing of refractory pyrite*. Minerals Engineering, 1997. **10**(10): p. 1119-1125.
172. Farne, G., et al., *Innovative milling of ceramic powders: Influence on sintering zirconia alloys*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(3): p. 347-353.
173. Font, J., J. Muntasell, and E. Cesari, *Poly(butylene terephthalate) poly(ethylene terephthalate) mixtures formed by ball milling*. Materials Research Bulletin, 1999. **34**(1): p. 157-165.
174. Endo, T., et al., *Fine-powdering of fibrous cellulose by mechanical milling*. Kobunshi Ronbunshu, 1999. **56**(3): p. 166-173.
175. Qu, X.H., J.L. Fan, and B.Y. Huang, *Injection molding of W-Ni-Fe nanocomposite powder prepared by mechanical alloying*. Journal of Materials Science & Technology, 2001. **17**(6): p. 673-674.
176. El-Eskandarany, M.S., W. Zhang, and A. Inoue, *Mechanically induced crystalline-glassy phase transformations of mechanically alloyed Ta₅₅Zr₁₀Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅ multicomponent alloy powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. **350**(1-2): p. PII S0925-8388(02)00928-3.
177. Rosas, G., et al., *Structural Properties of TiC obtained by Mechano-synthesis*. Revista Mexicana De Fisica, 2009. **55**(1): p. 114-117.
178. Shokuhfar, A. and B. Nasiri-Tabrizi, *Nanostructured Materials Prepared by Mechanical Alloying and Mechanochemical Process*. Diffusion in Solids and Liquids Iv, 2009. **283-286**: p. 90-97.
179. Han, S.Y., et al., *Effects of Alloying Elements on Mechanical Properties of API X80 Linepipe Steels*. Tms 2009 138th Annual Meeting & Exhibition - Supplemental Proceedings, Vol 3: General Paper Selections, 2009: p. 279-286.
180. Haghir, T., et al., *Investigation of alpha to gamma transformation in the production of a nanostructured high-nitrogen austenitic stainless steel powder via mechanical alloying*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2009. **507**(1-2): p. 144-148.
181. Romankov, S., et al., *Fabrication of TiN coatings using mechanical milling techniques*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2009. **27**(2): p. 492-497.
182. Gennari, F.C., F.J. Castro, and G. Urretavizcaya, *Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **321**(1): p. 46-53.
183. Liang, G.X. and R. Schulz, *Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials*. Materials Transactions, 2001. **42**(8): p. 1593-1598.
184. Liang, G., J. Huot, and R. Schulz, *Mechanical alloying and hydrogen storage properties of CaNi₅-based alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **321**(1): p. 146-150.

185. Elansari, L., et al., *Preparation of alkali metal hydrides by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2001. **329**(1-2): p. L5-L8.
186. Fleetwood, M.J., *Mechanical alloying - The development of strong alloys*. Materials Science and Technology, 1986. **2**(12): p. 1176-1182.
187. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
188. Ruiz-Navas, E.M., et al., *Mechanical alloying: A method to obtain metallic powders and composite materials*. Revista De Metalurgia, 2000. **36**(4): p. 279-286.
189. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering A, 2003. **342**(1-2): p. 131-143.
190. Davis, R.M. and C.C. Koch, *Mechanical alloying of brittle components - Si and Ge* Scripta Metallurgica, 1987. **21**(3): p. 305-310.
191. Koch, C.C., *Processing of metals and alloys*. Vol. 15 of materials science and technology - a comprehensive treatment. 1991, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH Cahn RW. 193-245.
192. *ASM Metals Handbook Vol. 7: Powder Metal technologies and applications*, ed. A. International. 1998.
193. Kaloshkin, S.D., et al., *Formation of supersaturated solid solutions in Fe-Cu system during mechanical alloying*. Fizika Metallov I Metallovedenie, 1997. **84**(3): p. 68-76.
194. Watanabe, R., H. Hashimoto, and Y.H. Park, *Production of amorphous powder of Ti-Al intermetallic compound by vibratory ball milling* Advances in Powder Metallurgy - 1991, Vol 1-6, 1991: p. E119-E130.
195. Park, Y.H., et al., *Microstructure and mechanical prooperties of hipes compacts of mechanically alloyed Ti-Al powder* Mechanical Alloying, 1992. **88**: p. 155-162.
196. Park, Y.H., H. Hashimoto, and R. Watanabe, *Morphological evolution and amorphization of Ti/Cu and Ti/Al powder mixtures during vibratory ball milling* Mechanical Alloying, 1992. **88**: p. 59-66.
197. Lu, L., M.O. Lai, and C.W. Ng, *Enhanced mechanical properties of an Al based metal matrix composite prepared using mechanical alloying*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **252**(2): p. 203-211.
198. Takacs, L. and M. Pardavihorvath, *Nanocomposite formation in the Fe₃O₄-Zn system by reaction milling* Journal of Applied Physics, 1994. **75**(10): p. 5864-5866.
199. Atzmon, M., *In-situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying*. Physical Review Letters, 1990. **64**(4): p. 487-490.
200. Chin, Z.H. and T.P. Perng, *Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying*. Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2 - Ismanam-96, 1997. **235**:- p. 121-126.
201. KisVarga, M. and D.L. Beke, *Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling*. Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2, 1996. **225**: p. 465-470.

202. Murty, G.S., M.J. Koczak, and W.E. Frazier, *High temperature deformation or rapid solidification processed mechanically alloyed Al-Ti alloys* Scripta Metallurgica, 1987. **21**(2): p. 141-146.
203. Frazier, W.E. and M.J. Koczak, *Mechanical and thermal stability of powder metallurgy Al-Ti alloys* Scripta Metallurgica, 1987. **21**(2): p. 129-134.
204. Nili-Ahmadabadi, M., et al., *Improvement in mechanical properties of Fe-Ni-Mn maraging steel by heavy cold rolling*. International Journal of Modern Physics B, 2008. **22**(18-19): p. 2814-2822.
205. Matyas, C., S. Domsa, and L. Brandusan, *Increase of the mechanical properties of low alloyed steels through complementary alloying*. Materials and Technologies, 2007. **23**: p. 135-138.
206. Puttgen, W., et al., *On the microstructure and properties of 100Cr6 steel processed in the semi-solid state*. Acta Materialia, 2007. **55**: p. 6553-6560.
207. Jung, J.K., et al., *Microstructure and Mechanical Properties of High Mn TWIP Steels*. Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, 2008. **46**(10): p. 627-633.
208. Cabibbo, M., et al., *Effect of thermo-mechanical treatments on the microstructure of micro-alloyed low-carbon steels*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(21): p. 6857-6865.

Capítulo 2: Motivación y objetivos

“Si no conozco una cosa, la investigaré”

Louis Pasteur (1822-1895)
(Químico y microbiólogo francés)

Índice de contenidos

2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	61
2.1 MOTIVACIÓN.....	61
2.2 OBJETIVOS.....	63
BIBLIOGRAFÍA	65

2 MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Motivación

El Mn es un elemento esencial en los aceros convencionales de colada, puesto que se utiliza para desoxidar, desulfurar, además de aportar buenas propiedades y tener un bajo precio. Por otra parte, dado su alto poder estabilizador de la fase austenítica, su empleo, por ejemplo, en los aceros inoxidables austeníticos es muy extenso. Este uso se vio incrementado a su vez en los periodos de desabastecimiento de Ni, como sustituto de éste.

En definitiva, es un elemento que aporta buenas propiedades mecánicas al sistema de aleación, aumenta la templabilidad facilitando la aplicación de tratamientos térmicos y además su precio es menor que muchos de los elementos de aleación típicos de los aceros. Entonces, ¿Se podrían desarrollar sistemas de baja aleación de aceros sinterizados con Mn?

La respuesta a esta pregunta ha sido, desde los años 1970, un rotundo sí. No obstante, el Mn trae consigo un inconveniente que es difícil de subsanar en los aceros sinterizados: su alta afinidad por el oxígeno. La fácil formación de óxidos estables de Mn aumenta la dificultad de reducirlos durante el proceso de sinterización, lo cual exige que las atmósferas del proceso tengan un punto de rocío notablemente bajo para ser industrializados a gran escala. A pesar de esto, son muchos los trabajos a escala laboratorio que se han llevado a cabo de una manera satisfactoria, llegando a procesar aceros con contenidos en Mn superiores a 4% en peso y con una resistencia a tracción superior a 1 GPa [1].

Por otro lado, tal y como se muestra en la Tabla 2.1, el Mn es el elemento, dentro de los usados normalmente en los aceros de baja aleación sinterizados, que tiene mejor balance en aumento de la templabilidad, compresibilidad y el menor precio.

Tabla 2.1 Resumen comparativo de las principales propiedades de los elementos de aleación comunes en los aceros de baja aleación sinterizados.

Posición	Templabilidad	Afinidad por O ₂	Compresibilidad	Precio
Alto	Mn	Mn	Mo	Mo
	Cr	Cr	Mn	Ni
Medio	Mo	Ni	Cr	Cr
	Cu	Mo	Ni	Cu
Bajo	Ni	Cu	Cu	Mn

No obstante, se ha visto que a escala laboratorio, incluso empleando atmósferas de sinterización con puntos de rocío mayores a los teóricos para evitar la oxidación, se obtenían sistemas con buenas propiedades mecánicas. Paradójicamente, esto es gracias a la afinidad del Mn por el oxígeno. En 1980 Šalák [2, 3] postula el **efecto de auto limpieza del Mn**. La alta presión de vapor del Mn, en comparación con el resto de elementos de aleación, hace posible que, en ciertas condiciones de presión y temperatura, sublime. Los vapores generados se oxidarán y de este modo se elimina el O de la atmósfera, es decir baja el punto de rocío, evitando que se oxide la pieza de acero.

En la actualidad, el interés por obtener sistemas de aceros de baja aleación con Mn se ha visto reforzado por dos razones:

- 1- La legislación Europea REACH [4] clasifica al Ni como elemento potencialmente cancerígeno y prohíbe su uso en forma de partículas.
- 2- El Mo, por cuestiones estratégicas, ha visto aumentado su precio de manera importante en los últimos años.

El reto es desarrollar nuevos sistemas de aleación que mantengan la competitividad de la pulvimetalurgia dentro de los distintos sectores industriales. Una posibilidad es mediante la incorporación del Mn, de modo que se puedan aprovechar las ventajas que ello supone y además sustituir total o parcialmente tanto el Ni como el Mo, con el fin de obtener sistemas con propiedades finales similares o incluso superiores.

El método por antonomasia de fabricación masiva de polvos metálicos es la atomización a partir de fundido. No obstante, para la obtención de aleaciones con elementos con alta afinidad por el oxígeno la atomización entraña ciertos problemas de oxidación ya que se obtienen polvos con altos contenido en oxígeno, puesto que es muy difícil controlar la atmósfera del proceso.

Como se ha visto en el capítulo anterior, en el caso de la introducción de estos elementos en el sistema de aleación, se piensa en métodos de fabricación alternativos. Gracias a la molienda mecánica y a la flexibilidad que este proceso trae consigo, atendiendo a las peculiaridades de este elemento, se puede pensar en dos tipos de sistemas distintos, dependiendo del grado de aleación en el que se encuentre el Mn.

El primero sería el polvo de Fe con Mn completamente pre-aleado. Estos sistemas, que ya se emplean industrialmente, no han conseguido ser implementados satisfactoriamente con contenidos de Mn mayores a 0.7% en peso [5] y además exigen condiciones de sinterización especiales ya que requieren presiones parciales de oxígeno muy bajas, o bien sinterizar a alta temperatura. Además en este caso la sublimación del Mn, y por tanto las ventajas asociadas a este fenómeno, están inhibidas.

El caso opuesto sería introducir el Mn en estado libre pero sin llegar al extremo de la mezcla elemental de polvos, ya que llevaría asociado problemas de distribución, homogeneización, segregación y excesivas pérdidas de Mn durante la sinterización. No obstante, el Mn libre también se puede introducir embebido en partículas de Fe, es decir, a partir de una aleación maestra, de modo que se minimicen los problemas de segregación y de pérdida.

Sea como fuere, los sistemas de aceros de baja aleación al Mn han de cumplir un mínimo de propiedades, ya que una de las fuerzas impulsoras de estos sistemas es la sustitución de elementos ya implementados en los procesos industriales habituales.

En la Figura 2.1 se recogen las propiedades mínimas que se pretenden alcanzar con los nuevos sistemas al Mn. Se han escogido tres aceros de baja aleación muy empleados en la industria con diferentes contenidos en Ni, Cu y Mo. Los datos se corresponden a sistemas conformados mediante compactación y sinterización a 1120°C, es decir, las propiedades alcanzables mediante el procesado convencional más sencillo sin tratamientos térmicos específicos ni procedimientos que modifiquen el sistema de poros. Dichas propiedades están comprendidas entre 550 y 700 MPa para el caso de la resistencia a tracción y entre 350 y 520 MPa para el límite elástico.

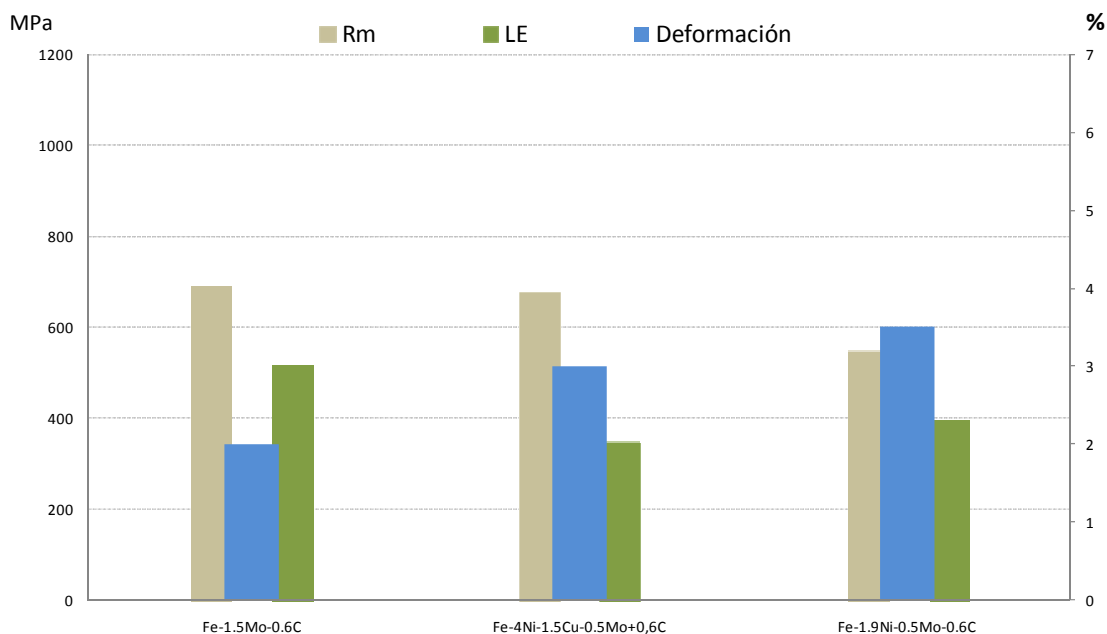


Figura 2.1. Propiedades básicas de algunos sistemas de aceros de baja aleación ampliamente utilizados en la industria, procesados mediante compactación y sinterización con una densidad en torno a 7.1 g/cm^3 [6-8].

2.2 Objetivos

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la **fabricación y optimización de aleaciones maestras Fe-Mn que sirvan para modificar sistemas de aleación base Fe ya existentes**, con el fin de obtener unas propiedades finales comparables a los sistemas de altas prestaciones ya implementados en la industria. Además de modificar estos sistemas, dichas aleaciones maestras portadoras de Mn han de servir como sustituto total o parcial de los elementos de aleación Ni y Mo. En definitiva, se pretende establecer un método de modificación de los **sistemas de aleación** que dé **suficiente flexibilidad de resultados ajustados a la aplicación final**.

La consecución de objetivos se estructura en dos grandes bloques, el primero se corresponde con la optimización del proceso de obtención de las aleaciones maestras de Mn a través de la molienda mecánica. En esta parte se discutirán qué sistemas de partida se eligen, los parámetros del proceso de molienda y se llevarán a cabo tratamientos térmicos post-molienda para estudiar la estabilidad térmica.

El segundo bloque se centra en la validación de sistemas de baja aleación que se hayan creado con la adición de las aleaciones maestras en vía de optimización. La validación consiste en la caracterización completa de los sistemas sinterizados y tratados térmicamente.

Finalmente, los sistemas modificados con la adición de aleación maestra y tratados térmicamente, serán comparados con sistemas de aleación prototipo desarrollados por Höganäs AB, de composiciones similares a aquéllos con el fin de corroborar la optimización llevada a cabo.

En la Figura 2.2 se muestra un diagrama que resume los principales bloques en los que se divide el proceso experimental de la tesis doctoral para la consecución del objetivo final.

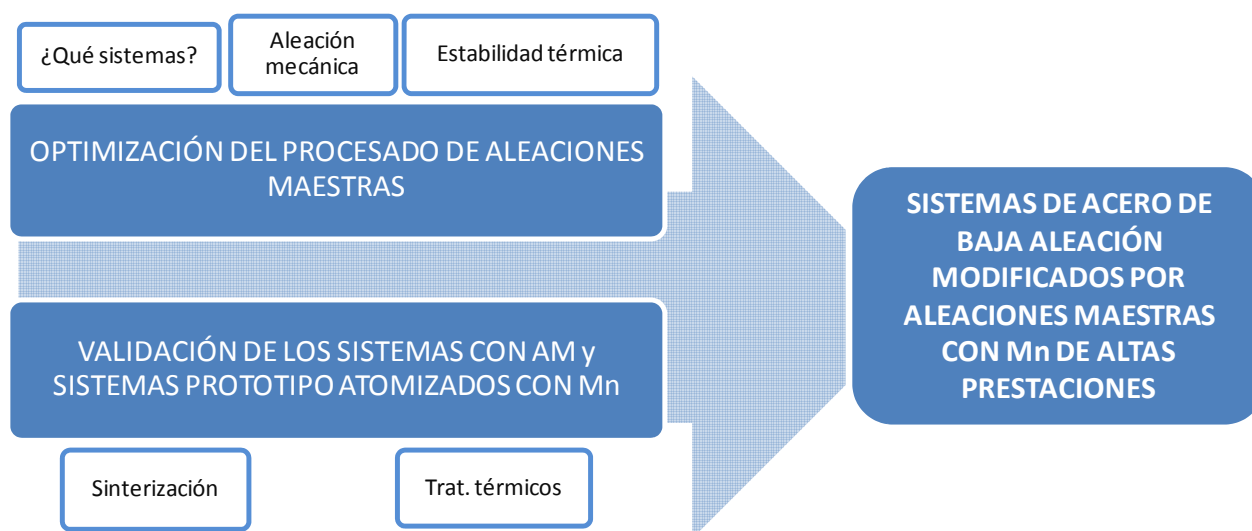


Figura 2.2. Diagrama de los pasos empleados para la consecución del objetivo final

Con el fin de facilitar la comprensión del progreso de los distintos procesos llevados a cabo en el presente trabajo, en la Figura 2.3 se representan en escala temporal la realización de los hitos más relevantes.

Cabe destacar que la optimización del proceso de obtención mediante molienda mecánica de las aleaciones maestras ha abarcado prácticamente por completo el eje temporal, y a medida que éste progresaba se han ido ejecutando en paralelo el resto de acciones.

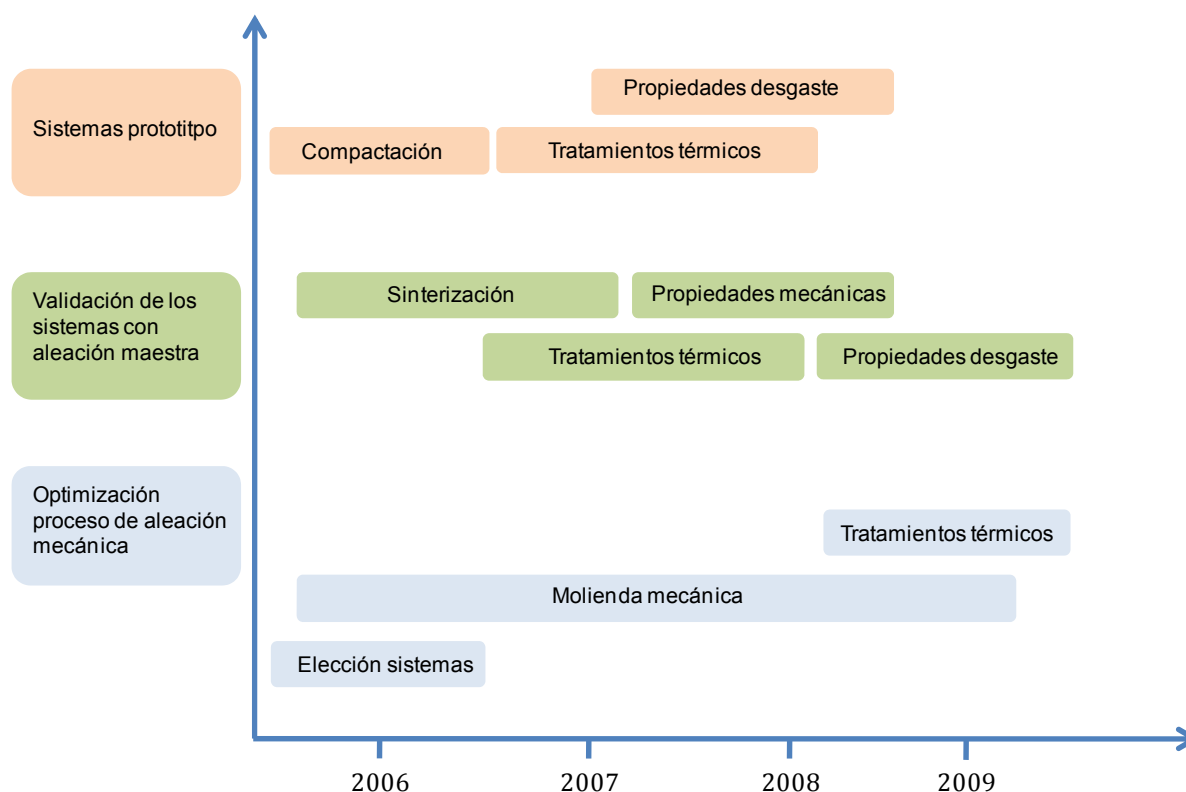


Figura 2.3. Esquema temporal de la parte experimental

BIBLIOGRAFÍA

1. Šalak, A., Selecká M., R. Bures, *Manganese in Ferrous Powder Metallurgy*. Powder Metallurgy in Progress, 2001. **1**(1): p. 41-58.
2. Salak, A., *Sintered Manganese Steels .1. Effect of Structure of Initial Iron Powders Upon Mechanical-Properties*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(1): p. 28-31.
3. Salak, A., *Sintered Manganese Steels .2. Manganese Evaporation During Sintering*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): p. 72-75.
4. *EU- Official Journal of the European Union - EU Carcinogen Directives 90/394/EEC and 91/322/EEC*.
5. Sulowski, M., *Sintered PM manganese steels*. Archives of Metallurgy and Materials, 2006. **51**(2): p. 227-236.
6. Danninger, H., et al., *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 23-32.
7. Sulowski, M. and K. Faryj, *The structure and mechanical properties of sintered Astalloy-based steels produced under different conditions* Archives of Metallurgy and Materials, 2009. **54**(1): p. 121-127.
8. Capus, J., *PM alloy steels: Cutting costs by chopping Molly down to size*. Metal Powder Report, 2006. **61**(7): p. 14-19.

Capítulo 3: Materiales y métodos

*No hay mejor improvisación que el
metódico cuidado de todos los
detalles*

Winston Churchill

Índice de contenidos

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL	71
3.2 MATERIALES	72
3.2.1 <i>Polvos base de Fe y Mn.....</i>	72
3.2.2 <i>Sistemas prototipo prealeados.....</i>	73
3.3 PROCESADO DE LAS ALEACIONES MAESTRAS	74
3.3.1 <i>Determinación de los parámetros del proceso de molienda mecánica.....</i>	74
3.3.2 <i>Tratamientos térmicos de los polvos molidos</i>	76
3.3.3 <i>Técnicas de caracterización de los productos aleados mecánicamente</i>	77
a) Difracción de rayos-X.	77
b) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	79
c) Composición química.	79
d) Análisis de imagen.	79
e) Nano-Indentación	80
f) Microscopía de fuerza atómica	81
g) Análisis térmico	81
3.4 VALIDACIÓN DE LOS SISTEMAS CON ALEACIÓN MAESTRA	82
3.4.1 <i>Obtención de los compactos en verde.....</i>	82
3.4.2 <i>Sinterización.....</i>	83
3.4.3 <i>Tratamientos térmicos.....</i>	83
a) Sinter-hardening.....	84
b) Sinter-austempering	84
3.4.4 <i>Técnicas de caracterización de los materiales consolidados</i>	86
a) Variación Dimensional y densidad del sinterizado	86
b) Metalografía	86
c) Propiedades Mecánicas	87
d) Propiedades frente a desgaste	88
BIBLIOGRAFÍA.....	90

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL

El proceso experimental que se ha planificado se representa de manera esquemática en la Figura 3.1 y consta de dos grandes bloques. El primero abarca la optimización del proceso de obtención de las aleaciones maestras de los tres sistemas considerados para el estudio. El segundo trata sobre la validación mecánica de sistemas de baja aleación que contienen las aleaciones maestras optimizadas.

La validación de estos sistemas consta a su vez de dos vías claramente diferenciadas. Por una parte se estudiaron las propiedades de los sistemas con aleación maestras tras procesos convencionales de compactación y sinterización, y por otra parte se estudió la respuesta tras la realización de tratamientos térmicos.

Finalmente, se compararon los resultados de los sistemas tratados térmicamente con los sistemas prototipo, con composiciones similares a aquéllos, pero obtenidos mediante atomización.

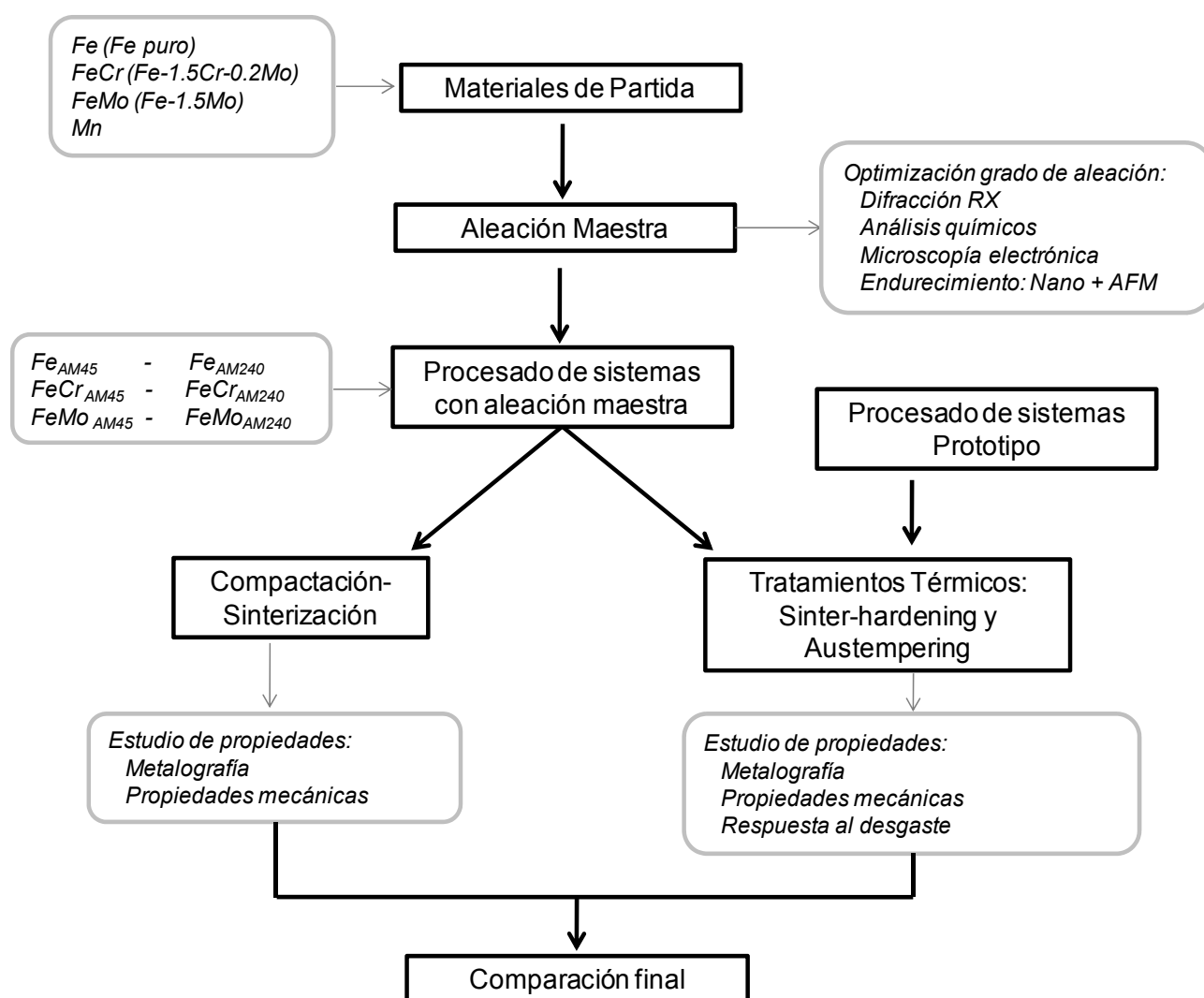


Figura 3.1 Esquema general del proceso experimental llevado a cabo para la consecución de los objetivos propuestos

3.2 MATERIALES

3.2.1 Polvos base de Fe y Mn

Se han escogido tres sistemas base Fe comercializados por Höganäs AB muy utilizados en la industria: ASC100.29, AstaloyCrL y AstaloyMo. Todos los sistemas considerados han sido atomizados en agua. Sus composiciones y la nomenclatura empleadas se resumen en la Tabla 3.1. Puesto que dichos sistemas van a ser procesados mediante molienda de alta energía, además de conocer el porcentaje de los elementos de aleación presentes, es crucial conocer el porcentaje de partida de oxígeno.

Tabla 3.1. Composiciones de los sistemas de polvo iniciales [1].

Nombre comercial	Nomenclatura	%Cr	%Mo	%C	%O _{TOT}
ASC100.29	Fe _{BASE}	-	-	<0.01	0.1
Astaloy CrL	FeCr _{BASE}	1.5	0.2	-	0.2
Astaloy Mo	FeMo _{BASE}	-	1.5	<0.01	0.1

La modificación de los sistemas base se realizó mediante la incorporación de aleaciones maestras portadoras de Mn obtenidas por aleación mecánica. El Mn elemental utilizado se trata de un polvo obtenido mediante el método electrolítico descrito en el anexo I y suministrado por HidroNitro S.A. El análisis químico se detalla en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.2 se muestra la morfología del polvo en estado de suministro.

Tabla 3.2. Análisis químico de las partículas de Mn suministrado por el fabricante.

%C	%S	%P	%Si	%Mn
0.01	0.016	0.006	0.016	Bal.

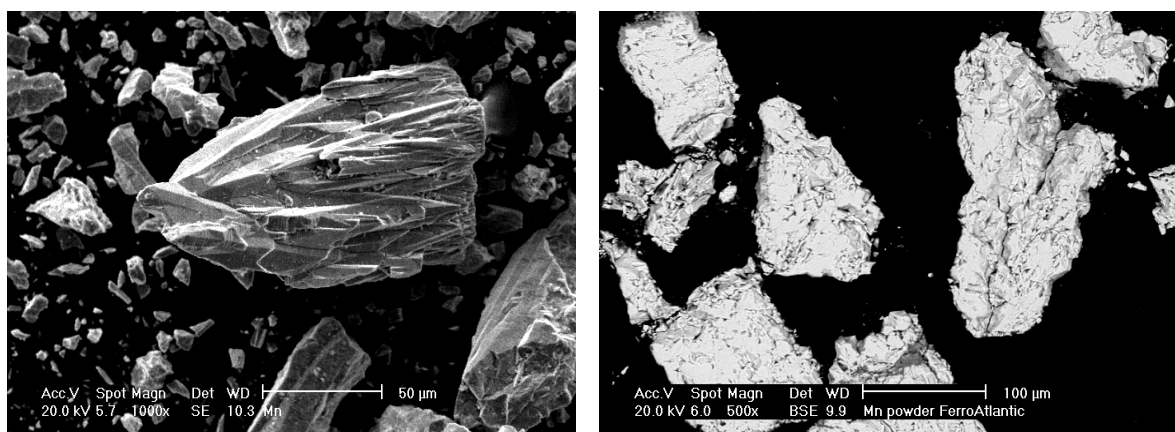


Figura 3.2. Morfología de partícula de los polvos de Mn suministrados por el fabricante

La Tabla 3.3 recoge la nomenclatura empleada. Se distinguen dos tipos de sistemas, las aleaciones maestras que se obtienen mediante aleación mecánica y los sistemas de aleación en los que se añaden dichas aleaciones maestras.

En el primer caso, se procesaron aleaciones maestras basadas en los tres sistemas considerados, además, a modo de referencia se desarrollaron aleaciones maestras del sistema Fe (AM-Fe).

En el caso de los sistemas de aleación con aleaciones maestras, se consideraron dos aleaciones maestras, obtenidas tras 45 y 240 minutos de molienda respectivamente. La elección de estos dos tiempos en concreto tuvo como finalidad poder estudiar la influencia del estado en el que se encuentra el Mn, es decir, libre tras tiempos de molienda cortos, o bien en solución sólida, que se obtiene tras tiempos de molienda más largos.

Tabla 3.3. Nomenclatura de los sistemas tanto de aleación maestra como los sistemas con aleación maestra empleados

	Nomenclatura	Composición
Sistemas de molienda	M-Fe	Molienda mecánica del sistema Fe
Aleaciones maestras procesadas	AM-Fe-Mn AM-FeCr-Mn AM-FeMo-Mn	Sistemas procesados por aleación mecánica. La composición de la mezcla fue 50% polvo de Fe y 50% polvo de Mn.
Sistemas con aleación maestra (previamente procesadas)	Fe _{AM45} – Fe _{AM240} FeCr _{AM45} – FeCr _{AM240} FeMo _{AM45} – FeMo _{AM240}	Sistemas con 2% de aleación maestra obtenida a dos tiempos de molienda, 45 y 240 minutos. Todos los sistemas contienen 0.6% de C.

3.2.2 Sistemas prototipo prealeados

Podemos considerar una segunda familia de aleaciones que fue suministrada por Höganäs AB denominados como “sistemas prototipo”, son cuatro calidades de polvos prealeados cuyo elemento común es el Mn en diferentes proporciones, tal y como se observa en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Composición química de los sistemas prototipo prealeados en % peso.

Material	Composición
P1	Fe + 0.80Mn
P2	Fe + 0.80Mn + 1.0Cr
P3	Fe + 1.20Mn + 0.2Cr
P4	Fe + 0.70Mn + 1.2Cr + 0.4Mo + 0.4Ni

En la Figura 3.3 se puede apreciar la morfología del polvo de los sistemas prototipo. Además se observa que se trata de polvos totalmente densos tal y como se demuestra del estudio de la sección sin atacar mostrada en la fila inferior de dicha figura.

Los sistemas prototipo van a servir como comparativa de los sistemas con aleación maestra obtenida mediante molienda mecánica. De este modo, se puede tener una idea de los resultados previsibles en sistemas parecidos (en composición), pero obtenidos a partir de un método de obtención totalmente distinto.

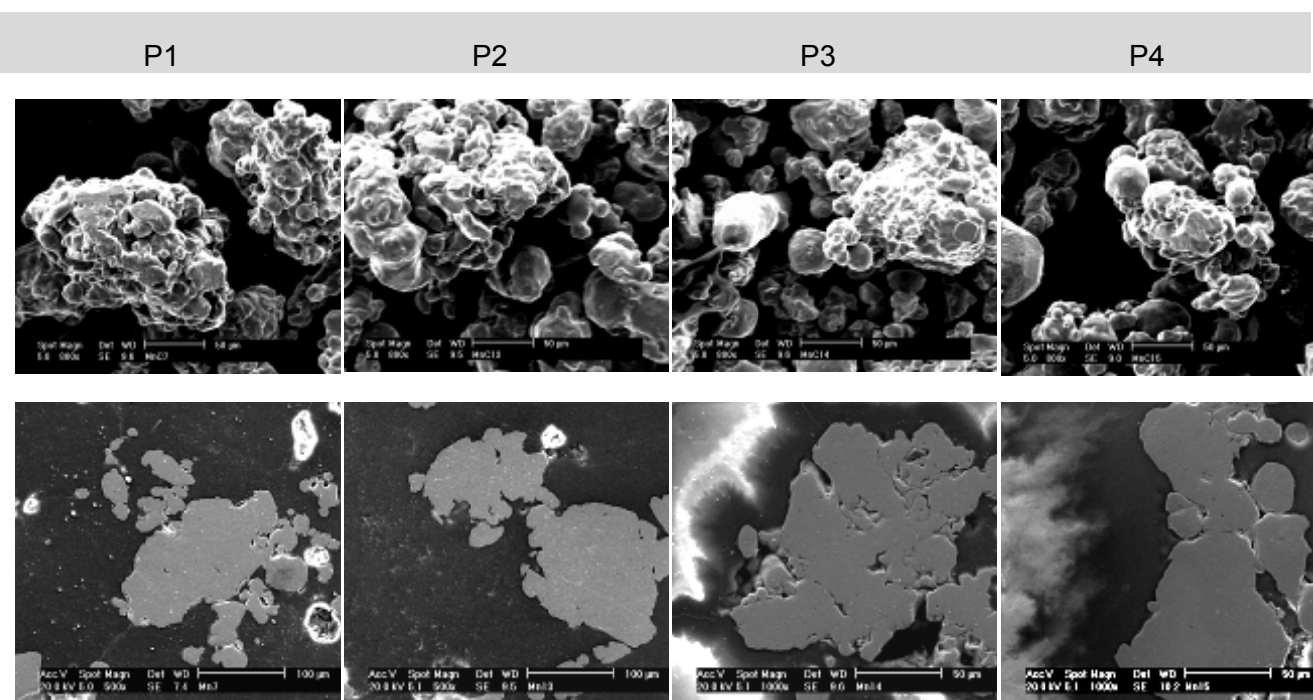


Figura 3.3 Morfología y sección transversal sin atacar de las partículas de los prototipos prealeados

3.3 PROCESADO DE LAS ALEACIONES MAESTRAS

3.3.1 Determinación de los parámetros del proceso de molienda mecánica

Como se vio en el capítulo anterior, una correcta elección de los parámetros del proceso de molienda mecánica permitirá la consecución de las propiedades deseadas del polvo final. Estos parámetros se pueden agrupar según estén relacionados con el tipo de molino o con los parámetros de molienda:

a) De acuerdo al tipo de molino:

- *Tipo de molino.* La elección de un tipo u otro viene determinada por la cantidad de polvo que se quiere procesar, la naturaleza de éste así como la energía que queramos suministrar al sistema. Atendiendo a todas estas especificaciones además de otros trabajos publicados [2-8] se escogió un molino planetario Fritsch Pulverisette® de un solo cuerpo. Además, según [9] la capacidad típica de este tipo de molinos está en el rango 4-250 g de polvo, cantidad óptima a nivel laboratorio que posteriormente se puede extrapolar a cantidades industriales con molinos de atrición, que alcanzan capacidades de procesamiento de hasta 100 kg.
- *Vasija de molienda.* Teniendo en cuenta los sistemas con los que se va a trabajar, se escogió una vasija de acero inoxidable 316L, con un volumen de 300 mL. De este modo, la posible contaminación de los sistemas debido a partículas de vasija que se desprendan durante el proceso, no va a afectar de una manera perjudicial, puesto que la composición química de la vasija es similar a la de los polvos estudiados.
- *Ratio Bolas:Polvo.* En la literatura se encuentran ratios tan dispares como 1:1 [10] a 220:1 [11]. Este ratio se escoge dependiendo de la capacidad del molino, así como velocidad y tiempo de molienda. Para los parámetros del proceso de molienda es cuestión el ratio

bolas:polvo más común es 10:1, que asegura la correcta interacción entre las partículas y las bolas introduciendo una cantidad de polvo suficiente para su estudio posterior

- *Cuerpos moledores.* Se utilizaron bolas de 15 mm de diámetro de acero AISI 420. Se trata de un acero inoxidable martensítico de mayor dureza que la vasija. Idealmente, el material del medio de atrición y de la vasija deberían coincidir, para evitar en la medida de lo posible la contaminación del sistema molido. No obstante, se prefirió usar bolas de mayor dureza con el fin de acelerar el proceso de aleación.
- b) De acuerdo al proceso de molienda
- *Velocidad de molienda.* En la bibliografía [7, 8] se encuentran velocidades de molienda moderadas, en torno a las 200 rpm. Ciertamente es que para la elección de la velocidad adecuada se ha de tener en cuenta la capacidad de la vasija, ya que velocidades demasiado altas puede hacer que las bolas no golpeen la base de la misma, y por tanto que no haya interacción bolas-polvo. Por otro lado, la velocidad excesiva puede producir un aumento de la temperatura tal que se contaminen las partículas por oxidación o bien se modifique la evolución de la aleación. Por este motivo, se escogió una velocidad de 400 rpm, suficientemente energética [12] para la consecución de un estado de aleación adecuado en tiempos relativamente cortos. Además la temperatura del proceso se pudo controlar mediante una parada de 20 minutos cada 15 de molienda, con el fin de evitar un aumento excesivo de la misma.
 - *Tiempo de molienda.* Es el parámetro más importante del proceso y además en su elección influyen todos los demás parámetros. Normalmente se elige un tiempo tal en el que se alcance un estadio estacionario de soldadura en frío y fractura, es decir, cuando se obtenga un sistema homogéneo tanto composicional como morfológicamente. En este caso, puesto que a priori se desconocía la evolución del sistema de molienda, no se especificó un tiempo de molienda fijo. Se programó un estudio continuado del proceso de molienda aprovechando las paradas que se hacían para controlar la temperatura del proceso hasta un tiempo de molienda máximo de 300 minutos.
 - *Atmósfera.* La pureza de la atmósfera en el interior de la vasija va a ser la determinante de la oxidación que se produce durante la molienda. De entre todas las atmósferas que se usan normalmente, Ar, He, N₂, Amoníaco disociado [13] o vacío, se escogió una atmósfera inerte de Ar por dos razones; la primera, al ser inerte se asegura la no interacción con las partículas de hierro, y segundo, el Ar al tener un tamaño molecular mayor que el del oxígeno, desplazará a éste facilitando así la limpieza de la atmósfera. La presión de Ar dentro de la vasija es de 1 bar, y se renovó en cada periodo de parada.
 - *Agente controlador del proceso.* Como ya es sabido, la aleación completa se alcanza cuando se equilibran los procesos de soldadura en frío y la fractura de las partículas. La adición de un agente que controle estos procesos favorece que se alcance dicho equilibrio de una manera más efectiva. Ahora bien, estos agentes suelen ser compuestos que se descomponen durante el proceso de molienda formando nuevos compuestos con los elementos base, que se mantendrán en el sistema final. Aunque estos nuevos compuestos no han de ser perjudiciales sí que van a modificar la microestructura y en definitiva las propiedades de la aleación maestra ([6],[8],[14],[15]). Por lo tanto, para evitar modificaciones adicionales, endurecimiento extra y formación de nuevas fases, se realizaron todas las moliendas sin agente controlador del proceso. Por otro lado, dado que el polvo de hierro tiene un carácter dúctil y el manganeso un carácter más frágil, este último actuará de agente controlador del proceso favoreciendo la molienda reduciendo el

tamaño de partícula y evitando que las partículas de hierro se suelden entre sí, a los cuerpos moledores o bien a las paredes de la vasija.

- *Temperatura de molienda.* En el proceso de aleación mecánica de dos elementos diferentes se está forzando una difusión de un elemento en la red cristalina del otro con el objetivo de formar una solución sólida. Por lo tanto, hay un proceso de difusión intrínseco que hace lógico pensar que realizando el proceso a temperaturas moderadas se favorecería la difusión y por consiguiente la consecución de la solución sólida. No obstante, aumentar la temperatura del proceso requiere aumentar también la pureza de la atmósfera, lo cual no es de fácil realización debido a las características de la vasija. En definitiva, se decidió realizar los procesos de molienda sin aportar energía térmica, es decir, que la temperatura del proceso sería la que se alcanzara como consecuencia de la continua colisión de los medios moledores con el polvo y con la vasija.

En la Tabla 3.5 se agrupan los parámetros utilizados en el proceso de molienda.

Tabla 3.5. Parámetros utilizados en el proceso de molienda

Tipo de Molino	Planetario de un cuerpo <i>Fritsch Pulverisette®</i>
Vasija	316L de capacidad
Velocidad de molienda	400 rpm
Tiempo de molienda máximo	300 minutos
Cuerpos moledores	Bolas de 15 mm de diámetro de AISI 420
Ratio bolas:polvo	10:1
Atmósfera	Argón
Agente controlador del proceso	Ninguno

Se realizaron aleaciones maestras con composición 50:50 en peso (polvo base:Mn) de cada uno de los sistemas prealeados mostrados en la Tabla 3.1. Además, se molió el sistema Fe puro a modo de referencia.

3.3.2 Tratamientos térmicos de los polvos molidos

El proceso de molienda de polvos metálicos está gobernado por tres procesos físicos fundamentalmente; la soldadura en frío de las partículas, la fractura y su deformación. La deformación produce un endurecimiento que favorecerá la fractura de las partículas, y por tanto la creación de nuevas superficies expuestas a la atmósfera del proceso. Aunque el proceso de molienda se desarrolla siempre en atmósfera protectora, la baja P_{O_2} necesaria para producir la oxidación en los sistemas propuestos, hace complicado minimizar la cantidad de oxígeno final.

Por este motivo, además de reducir el contenido en oxígeno del polvo aleado mecánicamente se pensó en el tratamiento de recocido como una solución para tratar de reducir el contenido en azufre propio de las partículas de Mn. Tanto la presencia de oxígeno como de azufre son perjudiciales para el proceso de sinterización. El óxido se encuentra fundamentalmente en la superficie de las partículas, y por ello retarda y empeora la formación de cuellos durante la sinterización. Además, el Mn forma sulfuros con facilidad y de acuerdo al diagrama de fases Mn-S mostrado en la Figura 3.4.

Los parámetros del recocido de los polvos procesados por aleación mecánica fueron¹:

- Temperatura/tiempo: 900°C/30 min.
- Atmósfera - H₂, velocidad de enfriamiento ~ 0.3°C/s.

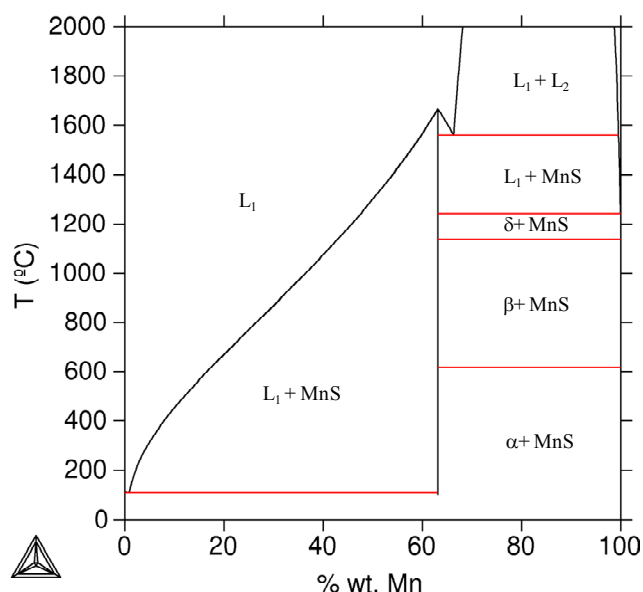


Figura 3.4. Diagrama de fases Mn-S.

3.3.3 Técnicas de caracterización de los productos aleados mecánicamente

a) Difracción de rayos-X.

El objetivo inicial de este estudio no es otro que ver la evolución cristalográfica de las aleaciones maestras. Inicialmente, se tiene una mezcla elemental de Fe y Mn en iguales proporciones que irá modificándose hacia una solución sólida de ambos componentes. Estudios anteriores [16-21] revelan que mediante procesos de molienda de alta energía es posible el inducir transformaciones de fase, ya sea de sistemas mono-elementales con altos tiempos de molienda, o bien en sistemas multi-componente en los cuales las estructuras cristalinas han de ser coherentes para que se produzca finalmente la solución sólida.

Además se modifican las características cristalográficas de la red como el tamaño de dominio cristalino (TDC), las microdeformaciones y los parámetros de red. El TDC es una región del cristal con ordenación coherente es decir, es una región con una estructura igual a la de un monocristal. Las microdeformaciones ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$) son alteraciones de la red que derivan en distorsiones que aumentan el estado tensional de la red.

Estos dos parámetros cristalográficos son sensibles a las evoluciones estructurales que se están produciendo según progresa la molienda de alta energía. El aumento de los defectos reticulares que se generan produce un aumento en la distorsión de la red, y por tanto en las microdeformaciones. Además, dependiendo de las reacciones que puedan tener lugar el TDC también se verá afectado. Ambos parámetros están asociados al ensanchamiento de los picos de difracción, fenómeno que ocurre al aumentar el tiempo de molienda.

Por otro lado, los parámetros de red están directamente relacionados con el ángulo θ en el que aparecen los picos, es decir, con los ángulos de Bragg. La modificación del parámetro de red se reflejará por tanto, como un desplazamiento de los picos.

¹ Recocido realizado en horno semi-industrial en Höganäs AB, Höganäs, Suecia.

Se realizaron difractogramas de las aleaciones maestras de cada uno de los sistemas base además de la molienda de los materiales procesados según la Tabla 3.3. Dichos difractogramas se realizaron tras diferentes tiempos de molienda, 45, 120, 180, 240 y 300 minutos. Los difractogramas se obtuvieron con el equipo *X'Pert Philipps* de tubo con radiación de Cu ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) con un paso de 0.02° en el rango de 2θ de 30° - 110°

Por otra parte, el estudio cristalográfico de la aleación maestra referencia del sistema Fe_{BASE} , servirá para discernir cómo influye el Mn en el proceso de molienda de polvos de Fe.

La identificación de las diferentes fases se llevó a cabo mediante la comparación de los máximos de difracción con los máximos teóricos de las fichas JCPDS^{II}.

Para el análisis cualitativo de los difractogramas se usaron dos métodos distintos:

1. Fórmula de Scherrer:

A partir de la formula de Scherrer [22] (eq.3.1):

$$\text{eq.3.1} \quad \beta = \frac{k \times \lambda_{\alpha 1}}{L \times \cos \theta} \text{ (rad)}$$

donde k el factor de forma y de valor 0.9 [23], β la anchura a media altura (β_{muestra}) que viene determinada para cada máximo y L el tamaño de dominio cristalino medido en \AA .

El valor de anchura a media altura β se corresponde con β_{muestra} , es decir, eliminando el aporte al ancho del pico debido a las aberraciones instrumentales denominado $\beta_{\text{instrumental}}$. Para determinar $\beta_{\text{instrumental}}$ se calibró el equipo de difracción a partir del análisis de un patrón de Si altamente cristalino para finalmente calcular β_{muestra} a partir de la eq.3.2,

$$\text{eq.3.2} \quad \beta_{\text{muestra}} = ((\beta_{\text{experimental}})^2 - (\beta_{\text{instrumental}})^2)^{1/2}$$

siendo $\beta_{\text{experimental}}$ el ancho a media altura aportado por el software X'Pert Data Viewer 1.2d.

De este modo, se ha determinado el tamaño de dominio cristalino para cada uno de los máximos de difracción y se ha calculado la media de éstos. Además, sabiendo que todas las fases tanto del Fe como del Mn poseen estructuras cristalinas cúbicas [24-26] se puede calcular el parámetro de red "a" a partir de la eq.3.3

$$\text{eq.3.3} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

siendo (hkl) los índices de Miller para cada una de las reflexiones y d su distancia interplanar medida en \AA

2. Ajuste estructural de los materiales procesados en forma de polvo.

El software de análisis cristalográfico MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) [27] está basado en el método de Rietveld combinado con el análisis de Fourier, y está aconsejado para el estudio de sistemas con en los que aparece un ensanchamiento de los picos [19]. De este modo, gracias a este programa se puede ajustar la mayoría de los parámetros tanto estructurales como microestructurales, parámetros de red y el tamaño y las microdeformaciones de los dominios cristalinos, incluyendo las formas anisótropas de éstos

De nuevo, fue necesario usar el patrón de Si previamente analizado para calibrar el algoritmo de ajuste con una muestra altamente cristalina.

A la hora de realizar los análisis, los parámetros que se escogieron para la realización del ajuste fueron; el parámetro de red a medido en \AA , el tamaño medio de dominio cristalino $\langle L \rangle$ en nm y por

^{II} JCPDS-International Centre for Diffraction Data and ICDD are registered in the U.S. Patent and Trademark Office

último la raíz de la media de los cuadrados de las microdeformaciones, es decir $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, dada en tanto por ciento. Además, se pudo estimar el volumen presente de cada una de las fases para los diferentes tiempos de molienda.

Para la validación de los ajustes realizados con el software *MAUD* se consideraron los parámetros R_w y σ . Se iteraron las simulaciones hasta que dichos parámetros tuvieran valores por debajo de 30 y 1 respectivamente.

b) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El objetivo principal de este estudio es ver cómo evolucionan la composición y la microestructura de los productos molidos. Además, gracias al analizador de espectroscopia de rayos-X dispersados (EDS) EDAX DX-4, fue posible determinar semi-cuantitativamente la composición química de las partículas molidas, y con ello estimar el grado de aleación obtenido con los diferentes tiempos de molienda.

Para este estudio se ha empleado un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 con filamento de W provisto de un analizador EDAX DX-4. El potencial acelerador utilizado ha estado entre 15 y 20 kV.

Se embutieron muestras de cada una de las aleaciones maestras obtenidas tras diversos tiempos de molienda (45, 120, 180, 240 y 300 minutos) y se procesaron para su estudio metalográfico mediante las técnicas convencionales de preparación. Es decir, se desbastaron partiendo de un tamaño abrasivo de SiC de 600, para evitar la excesiva pérdida de material, hasta un tamaño de 1000. Seguidamente se pulieron en polvo de Al_2O_3 de dos tamaños distintos, 1 y 0.3 μm . Por último, para hacer posible el estudio mediante MEB las probetas fueron recubiertas con una fina capa de Au mediante deposición utilizando el recubridor *Polaron SC7610 Sputter-Coater*.

c) Composición química.

Con el fin de analizar la evolución de la composición química de las aleaciones maestras con el tiempo de molienda, se midieron los contenidos en O, N, C y S tras 45, 120, 180, 240 y 300 minutos. Para estudiar dicha evolución se emplearon los analizadores de la marca LECO TC-500 y CS-200, que miden O-N y C-S respectivamente.

El analizador de oxígeno, que mide simultáneamente el contenido en nitrógeno, basa su funcionamiento en la fusión y arrastre de los productos de reacción de la muestra mediante un gas inerte. La muestra, tras ser pesada, se introduce en un crisol de grafito donde es fundida gracias a un horno eléctrico en atmósfera de Helio. El oxígeno se combina formando CO y posteriormente se registra en el detector de infrarrojos. Por otro lado, el analizador de carbono y azufre basa su funcionamiento en la detección por gasometría. En este caso, un horno de inducción calienta la muestra hasta la fusión en una corriente de oxígeno purificado que va a ejercer de transportador de los gases producidos durante el calentamiento. El oxígeno va a llevar dichos gases por diferentes trampas, una de polvos, otra de sulfuros y a un convertidor catalítico (para oxidar el CO a CO_2). Posteriormente, los gases entran en contacto con el analizador de CO_2 donde van a desplazar un volumen diluido de ácido sulfúrico. Cuando se termina la combustión, los gases atraviesan un recipiente con KOH en solución que absorbe el CO_2 regresando de nuevo a la bureta de partida. La diferencia de volumen de ácido sulfúrico que se registra se usa como medida del CO que ha sido producido por la muestra analizada.

d) Análisis de imagen.

Mediante el software de análisis de imagen *ImageProPlus® 5.0* se realizaron estudios de F_{circle} y F_{shape} , cuyas expresiones se detallan en la eq.3. 4 y la eq.3. 5.

$$\text{eq.3. 4} \quad F_{shape} = \frac{F_{min}}{F_{max}}$$

$$\text{eq.3. 5} \quad F_{circle} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{área}}{\text{perímetro}^2}$$

Ambos factores van a ser determinantes en el estudio de la evolución de la morfología de las partículas molidas, ya que *Fshape* nos da una idea de cómo de regular es la partícula, y *Fcircle* determina cómo de circular es la sección de las partículas. Como se puede ver en la Figura 3.5, cuanto más se acerquen ambos factores a la unidad, más esféricas y más regulares serán las partículas.

El análisis de la morfología de la partícula mediante esta técnica se realiza sobre la sección de las partículas, por lo tanto, se van a considerar como objetos bidimensionales. Las imágenes necesarias para dicho análisis fueron tomadas con MEB a pocos aumentos (150x).

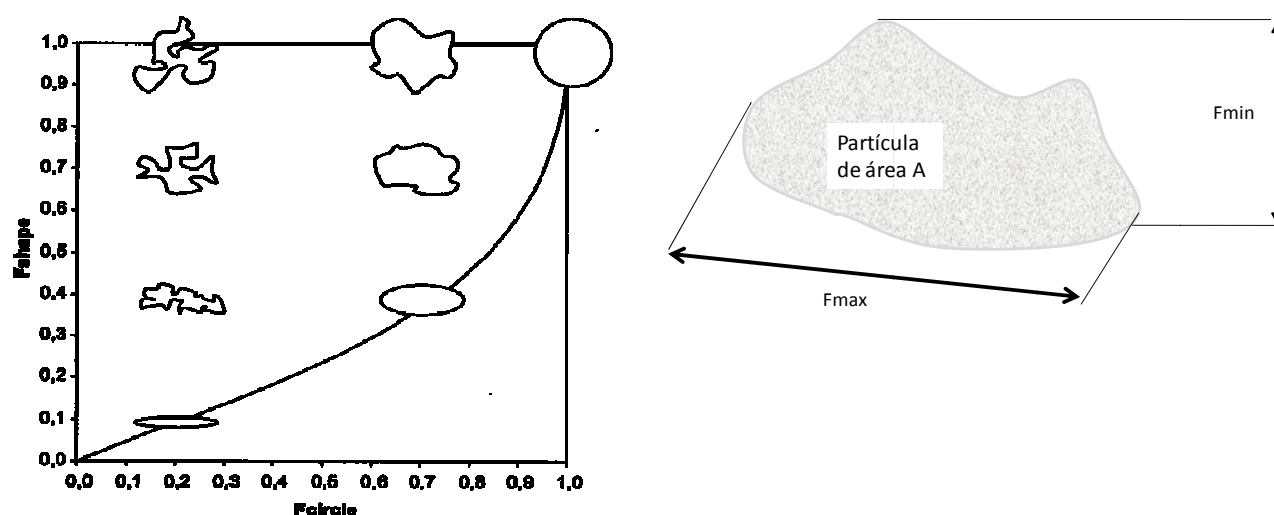


Figura 3.5 izqda. Representación teórica de *Fshape* y *Fcircle*. [28], dcha. Definición de *Fmax* y *Fmin* para los estudios cuantitativos de morfología de la partícula

e) Nano-Indentación

Uno de los obstáculos presentes a la hora de cuantificar el grado de endurecimiento inducido es la realización de medidas de microdureza sobre las partículas molidas. Dicho análisis supone la consolidación de las partículas deformadas con el fin de crear un cuerpo compacto sobre el cual realizar las medidas. Ahora bien, esta compactación es difícil, y además las huellas resultantes del ensayo de microdureza serían demasiado grandes y en el resultado entrarían en juego los efectos de borde de partícula.

Con el fin de evitar todos estos obstáculos y poder cuantificar de un modo eficiente el grado de endurecimiento se recurre a la técnica de nano-indentación para lo cual se ideó el siguiente experimento: Se compactaron probetas prismáticas ($4 \times 4 \times 28 \text{ mm}^3$) de una mezcla al 50% en peso de polvo $\text{FeMo}_{\text{BASE}}$ con aleación maestra del mismo material base obtenida tras distintos tiempos de molienda, 45 y 240 minutos ($\text{FeMo}_{\text{AM45}}$ y $\text{FeMo}_{\text{AM240}}$ respectivamente). De este modo, se obtuvieron muestras consolidadas con un alto contenido de aleación maestra aptas para ser manipuladas mediante las técnicas de preparación microestructural y obtener así una superficie especular sobre la que realizar las medidas de dureza.

Tras la compactación de los sistemas en una prensa uniaxial con matriz flotante a 700MPa, se procedió a su preparación metalográfica. Se emplearon métodos estándar partiendo de un desbaste de las probetas embutidas muy suave (lija de 1000 granos/cm²), con posterior pulido con polvo de alúmina de dos tamaños de partícula distintos, 1 y 0.3 μm . Finalmente, con el fin de obtener una superficie de estudio lo más lisa posible, se realizó un pulido muy fino con gel de silicio disuelto en agua destilada.

Tal y como se explica en el anexo II anterior, esta técnica ofrece muchas posibilidades, ya que no sólo da información acerca de la dureza del material, sino que también es capaz de realizar una cuantificación del módulo de elasticidad de manera dinámica.

Se escogieron zonas de interés como las mostradas en la Figura 3.6 para realizar la matriz de 17x17 indentaciones, separadas entre sí 5 μm mediante un nano indentador *MTS Nanoindenter XPK* configurado con una punta tipo Berkovich. La profundidad máxima de las indentaciones fue de 226 nm a una velocidad de carga constante de 10 nm/s. Mediante el análisis a través de una matriz de indentaciones [29], se puede determinar la dureza y el módulo de elasticidad en diferentes zonas tanto de las partículas molidas como de las del polvo base. Además es posible estudiar el gradiente de deformación que existe entre la superficie de las partículas y el centro de las mismas. Para poder visualizar de una manera más clara los resultados de ambas propiedades se representaron mediante mapas de dureza y de módulo elástico usando el programa de análisis matemático MATLAB6.0.

Para el cálculo de las propiedades elasto-plásticas del material se empleó el modelo numérico de Oliver y Pharr [30] (véase anexo II).

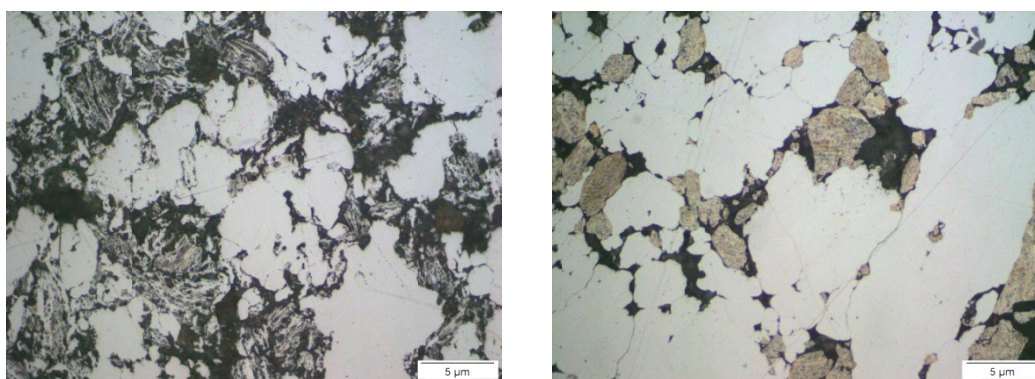


Figura 3.6. Muestras preparadas para el estudio del endurecimiento mediante nano-indentación. En contraste más oscuro se encuentran las partículas del sistema AM-FeMo-Mn producidas por molienda de alta energía (tras 45 minutos izda. y tras 240 minutos dcha.).

f) Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica *AFM* (*atomic force microscopy*) se ha empleado como técnica complementaria de la nano indentación para medir el área real de contacto entre material-indentador y poder así estimar correctamente las propiedades elasto-plásticas de las aleaciones maestras.

Esta técnica es una herramienta muy útil debido a su gran resolución espacial a la hora de realizar medidas topográficas de la superficie indentada para evaluar el área de la huella, así como los posibles fenómenos plásticos locales que se pudieran producir alrededor de ésta.

El microscopio utilizado fue el modelo *Multimode Atomic Force Microscopy NanoScope*. Se realizaron barridos con una resolución de 512 líneas en el modo de *tapping* de los sistemas nano-indentados previamente. El área barrida dependerá del tamaño de la huella, pero siempre estuvo entre 25 y 16 μm^2 .

g) Análisis térmico

Es difícil discernir cómo va a influir en el proceso de sinterización la adición de aleaciones maestras obtenidas por molienda de alta energía. Además, en el caso estudiado, no sólo se debe estudiar el efecto del aumento de la concentración de defectos que tienen las partículas molidas, sino también el efecto que pueda tener durante la sinterización la sublimación del Mn, en los casos en los que éste se encuentre en estado libre.

En un primer momento, para poder estudiar ambas modificaciones, se diseñaron dos experimentos diferentes. El primero consiste en el estudio del efecto de la adición de polvo molido mecánicamente, es decir, con una alta concentración de defectos. Para ello, se hicieron dilatométrías al sistema Fe_{BASE} así como a sistemas basados en el mismo polvo de Fe puro pero

con la adición extra de 1 y 5% de polvo AM-Fe obtenido tras 45 y 240 minutos de molienda, además de 0.6% de carbono en forma de grafito. El segundo consistió en el estudio térmico del sistema con la composición final, es decir, con 1% de Mn y 0.6% de C, y así ver la acción combinada de polvo deformado y Mn. Para este estudio se escogió el sistema FeMo_{BASE}, al que se le añadió un 2% de dos aleaciones maestras (AM-FeMo-Mn) obtenidas tras 45 y 240 minutos. De este modo se pudieron estudiar dos sistemas, uno con menor concentración de defectos que otro, y también con Mn libre, puesto que en 45 minutos no ha habido tiempo suficiente para crear la solución sólida Fe-Mn.

Todos estos ensayos de dilatometría se llevaron a cabo con el dilatómetro *Electronic Dilatometer Netzsch 402 ES* con el mismo ciclo térmico, calentamiento hasta 1250 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °/min, al igual que la velocidad de enfriamiento. La atmósfera empleada fue N₂-10H₂-CH₄. Las probetas utilizadas fueron prensadas uniaxialmente a 700 MPa en una prensa con matriz flotante.

Seguidamente se realizó un estudio complementario para el cálculo de las temperaturas de transición de fase de los sistemas considerados. Gracias a la utilización de un dilatómetro con horno de inducción, *Dilatometer DIL 805A/D Bähr-Thermoanalyse*, en el que se pueden conseguir velocidades en calentamiento y enfriamiento muy elevadas, se pudo determinar la temperatura de transición de fase Ms. Por este motivo, sólo se estudiaron los sistemas FeCr y FeMo.

Para la realización de estos ensayos fue necesario mecanizar probetas prismáticas (4x4x28 mm³) compactadas uniaxialmente a 700 MPa en una prensa de simple efecto con matriz flotante y presinterizadas a 700°C y cortadas hasta obtener unas dimensiones finales de 4x4x10 mm³. La presinterización fue necesaria puesto que durante el ensayo los termopares van soldados a la superficie de la probeta. Dicha soldadura se realiza con un soldador eléctrico, por lo que sobre piezas en verde que tienen conductividad reducida, la soldadura no es lo suficientemente buena y se corre el riesgo de que el termopar se despegue de la superficie de la probeta y se pierda el control de la temperatura.

En este caso el ciclo que se programó se consta de un calentamiento a una velocidad de 10°/s, hasta la temperatura máxima de 1200°C. Dicha temperatura se mantuvo durante 15 minutos para finalmente enfriar rápidamente a velocidades comprendidas entre 1°/s y 6°/s, dependiendo del sistema. Tanto el calentamiento como la etapa isoterma se realizaron en alto vacío y el enfriamiento mediante la inyección de 8 bar de N₂.

3.4 VALIDACIÓN DE LOS SISTEMAS CON ALEACIÓN MAESTRA

3.4.1 Obtención de los compactos en verde.

De todas las aleaciones maestras obtenidas tras diferentes tiempos de molienda, se escogieron dos (tras 45 y 240 minutos de molienda) para la validación de los sistemas sinterizados.

La compactación de los sistemas se realizó en una prensa uniaxial de doble efecto hasta una densidad de 7.1 g/cm³. Se compactaron probetas para los ensayos de tracción e impacto según las normas UNE-EN 10002-1:2002 [31] y EN 5754:1993 [32] respectivamente.

La adición de un pequeño porcentaje de lubricante a la mezcla de polvos tiene como finalidad mejorar la densidad y resistencia verde, reducir la fricción entre las partículas y facilitar la extracción de la pieza.

Tras la compactación, las probetas de tracción fueron medidas para el cálculo del *spring-back* o recuperación elástica. Durante la compactación, las partículas que han estado sometidas a una presión se han deformado tanto elástica como plásticamente. En el momento de extracción de la pieza, cuando ya no se está ejerciendo ninguna presión, la energía elástica acumulada durante la aplicación de carga se libera produciendo un ligero aumento de volumen. Si la resiliencia del

material es muy elevada, al producirse la recuperación elástica, la dilatación de la pieza ejerce una fuerza lo suficientemente grande como para producir fisuras.

El *spring-back* se ha medido de acuerdo con la eq.3.6

$$\text{eq.3.6} \quad S(\%) = \frac{100 \cdot (\lambda_c - \lambda_d)}{\lambda_d}$$

donde λ_c es la longitud mayor de la probeta de tracción y λ_d es la longitud correspondiente a aquella en la matriz de compactación.

3.4.2 Sinterización

El proceso de sinterización es crucial y determinante de las propiedades finales del material, ya que se produce el cambio de un estado en el que las partículas están unidas entre sí sólo físicamente, a un estado en el que estas uniones son de naturaleza química. La correcta elección de los parámetros del proceso, temperatura, tiempo de sinterización, velocidades de calentamiento y enfriamiento y atmósfera, por tanto es crucial.

La sinterización se llevó a cabo en un horno continuo de cinta en atmósfera de $\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2\text{-CH}_4$ a una temperatura de 1120°C mantenida durante 30 minutos. La velocidad de enfriamiento que se consigue en este tipo de hornos es de 0.8°C/s .

3.4.3 Tratamientos térmicos

La finalidad de los tratamientos térmicos es alcanzar unas propiedades finales que no se obtienen tras el proceso de sinterización. En el caso sometido a estudio, los elementos de aleación presentes, Mn, Mo y Cr, aumentan de manera importante la templabilidad del acero, con lo que hace que estos sistemas sean susceptibles de ser sometidos a tratamientos térmicos en los que esté involucrada una velocidad de enfriamiento rápida.

Los sistemas que se van a tratar térmicamente se recogen en la Tabla 3.6.

En este caso, además de los sistemas con aleación mecánica, se van a estudiar los sistemas prototipo prealeados.

Tabla 3.6 Sistemas sometidos a tratamientos térmicos

	Mn	Cr	Mo	C	Fe
Fe_{BASE}	-	-	-	0.6	Bal.
Fe_{AM45} Fe_{AM240}	1	-	-	0.6	Bal.
$\text{FeCr}_{\text{BASE}}$	0.15	1.5	0.2	0.6	Bal.
$\text{FeCr}_{\text{AM45}}$ $\text{FeCr}_{\text{AM240}}$	1.15	1.5	0.2	0.6	Bal.
$\text{FeMo}_{\text{BASE}}$	-	-	1.5	0.6	Bal.
$\text{FeMo}_{\text{AM45}}$ $\text{FeMo}_{\text{AM240}}$	1	-	1.5	0.6	Bal.
P1	0.8	-	-	0.6	Bal.
P2	0.8	1.0	-	0.6	Bal.
P3	1.2	0.2	-	0.6	Bal.
P4	0.7	1.2	0.4	0.6	Bal.

Se compactaron discos de diámetro 30 mm en una prensa uniaxial con matriz flotante a una presión de 700 MPa. La matriz fue lubricada en cada caso con estearato de Zn. Posteriormente, con el fin de obtener una mayor densificación, se sometieron a compresión isostática en frío CIP (*Cold Isostatic Pressing*) a aproximadamente 304 MPa bar durante 15 minutos.

Posteriormente, se compactaron probetas de tracción [31] de los sistemas FeCr y FeMo con sus respectivas aleaciones maestras.

Los tratamientos se realizaron en un horno de alto vacío *Minijet Vacuum Furnace* (TAV-Tecnologie Alto Vuoto)^{III}.

a) Sinter-hardening

El proceso de sinter-hardening consiste en un proceso de sinterización a 1250°C en alto vacío en el cual la etapa de enfriamiento se hace de una manera rápida, mediante la inyección de gas a alta presión, que en el caso estudiado fue N₂ a una presión de 8 bar.

Con este tratamiento, además de obtener un material endurecido, debido a la alta velocidad de enfriamiento, también es posible determinar la temperatura a la cual empieza la transformación martensítica, que es indispensable para la realización del austempering. Durante todo el proceso la temperatura de las probetas se registró mediante un termopar situado en el centro de las mismas dando la señal T1 mostrada en la Figura 3.7. De este modo, al haber un cambio de fase, se va a registrar en la curva térmica de enfriamiento como un cambio de pendiente. Dependiendo de la templabilidad del acero esta transformación puede ser perlítica, bainítica o martensítica. Dicho cambio de pendiente se evidencia en la Figura 3.7b.

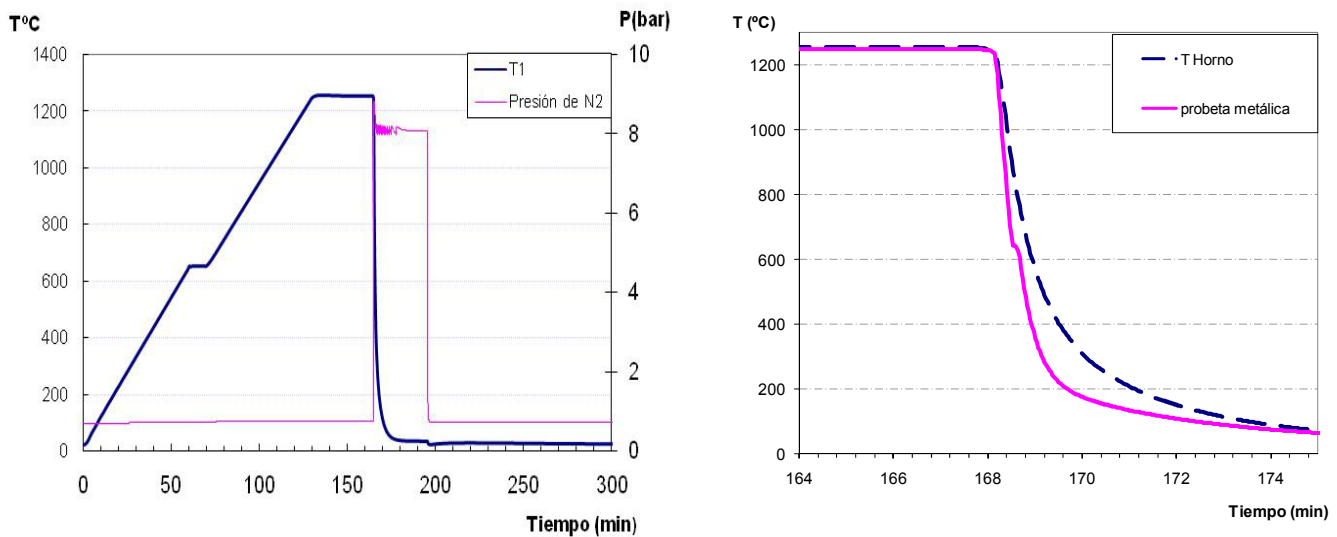


Figura 3.7. a) Ciclo térmico correspondiente al tratamiento térmico de sinter-hardening, b) Detalle de la curva de enfriamiento en que se observa la alteración en la señal del termopar situado en la probeta correspondiente a un cambio de fase.

b) Sinter-austempering

Con el tratamiento térmico de austempering se persigue la obtención de una microestructura compuesta en su totalidad por bainita inferior. Por este motivo es necesario saber la temperatura a la que empieza la transformación martensítica, ya que el ciclo transcurre idénticamente a aquél correspondiente al sinter-hardening pero en este caso el enfriamiento es rápido hasta una temperatura ligeramente superior (aproximadamente 20°C) a la temperatura de transformación martensítica, la cual se mantiene durante una hora, para así asegurar la completa transformación de la austenita en bainita inferior.

En este caso se ha realizado un tratamiento combinando la sinterización y el austempering en un solo proceso, denominado sinter-austempering (Figura 3.8). De este modo, el ciclo comienza con una sinterización a alta temperatura de 1250°C durante 30 minutos, seguido de un enfriamiento rápido realizado con presión de N₂ (ligeramente por encima de 6 bar) hasta una temperatura igual a Ms+20°C.

^{III} Realizado en el departamento de Ingeniería de Materiales y de Tecnologías Industriales de la Universidad de Trento, Italia.

Para la determinación del tiempo de permanencia a la temperatura de $M_s+20^\circ\text{C}$ se empleó el dilatómetro *Dilatometer DIL 805A/D Bähr-Thermoanalyse*. Se llevó a cabo un ciclo térmico como el descrito en la Figura 3.9 sobre una probeta de $\text{FeMo}_{\text{AM45}}$ prismática de dimensiones $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ prensada a 700 MPa uniaxialmente en una matriz flotante y presinterizada a 700°C .

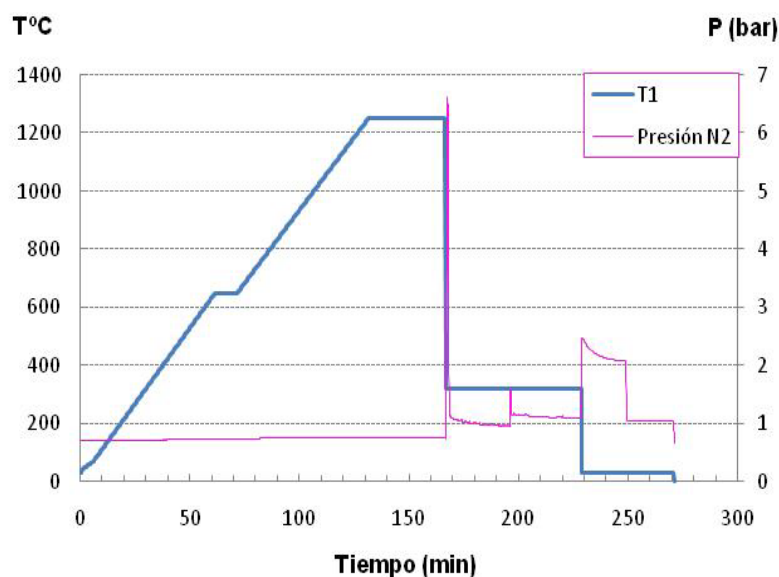


Figura 3.8. Ciclo térmico del tratamiento térmico de sinter-austempering

Se calculó el tiempo a partir de la diferencia de incremento en la longitud en intervalos de tiempo de 10 minutos. A partir de 80 minutos, es decir tras 60 minutos de permanencia a temperatura constante M_s+20 , el cambio dimensional con respecto al intervalo de tiempo anterior fue siempre menor a 0.005%, con lo que se escoge 60 minutos como tiempo de permanencia a la temperatura del tratamiento térmico, $M_s+20^\circ\text{C}$.

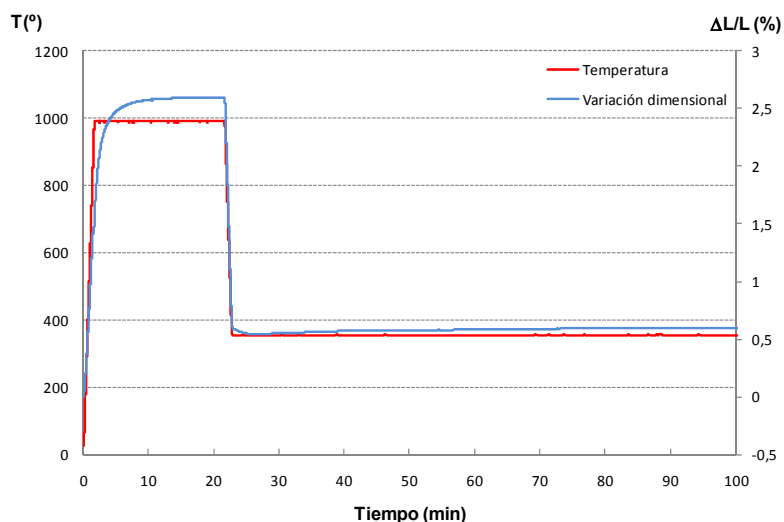


Figura 3.9. Ciclo de sinter-austempering realizado en el dilatómetro para calcular el tiempo de permanencia a $M_s+20^\circ\text{C}$

3.4.4 Técnicas de caracterización de los materiales consolidados

Para comprobar la validez de los sistemas que contienen aleación maestra se han medido las siguientes propiedades tras el proceso de sinterización.

a) Variación Dimensional y densidad del sinterizado

Para la cuantificación de la variación dimensional se midió la longitud mayor así como la sección de las probetas de tracción tras la sinterización. Se empleó un calibre mecánico con una precisión de ± 0.01 mm. Habiendo medido con anterioridad las mismas dimensiones en verde con el mismo calibre, la variación dimensional se calculó a partir de la eq.3.7

$$\text{eq.3.7} \quad \Delta D(\%) = \frac{L_s - L_v}{L_v} \times 100$$

donde, L_s y L_v son las longitudes mayores de las probetas de tracción sinterizadas y en verde respectivamente.

La densidad del sinterizado se ha calculado siguiendo el procedimiento descrito en la normal para materiales pulvimetalúrgicos MPIF Standard 42 para el caso concreto de medida en medio húmedo (agua destilada) y probetas impregnadas en aceite con una densidad $\rho_{\text{aceite}} = 0.82 \text{ g/cm}^3$.

b) Metalografía

La caracterización metalográfica sirve para caracterizar las distintas fases que hay tras la sinterización. En este caso, como se está modificando el sistema de aleación mediante la adición de aleaciones maestras obtenidas por molienda de alta energía, esta caracterización adquiere un papel relevante.

Para la preparación de las probetas para el estudio microestructural se siguieron procedimientos estándar.

Una vez finalizada la etapa de pulido y cuando la porosidad estuvo correctamente abierta, se atacaron químicamente, mediante diferentes disoluciones ácidas. La razón por la cual es imprescindible finalizar con este ataque químico es que, dependiendo de la disolución ácida que se utilice se diferenciarán las distintas fases presentes en la microestructura. Sabiendo de antemano que los sistemas sinterizados estudiados estarán formados en su mayor parte por perlita, bainita y martensita las disoluciones que se utilizaron me resumen en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Agentes atacantes utilizados para la caracterización microestructural

Agente	Composición	Aplicaciones
4% Picral [33]	4 g ácido Pícrico 98 mL Etanol	Para estructuras compuestas por ferrita y carburos. No revela los bordes de grano ferríticos.
2% Nital [33]	2 mL de HNO_3 concentrado 98 mL Etanol	Agente de ataque común para aceros al carbono y de baja aleación. Resalta los bordes de grano ferríticos y constituyentes.
4% Picral- Na_2SO_4 [34] En proporción 1:1	4% Picral 1 g Na_2SO_4 en 100 mL de agua destilada	Idóneo para aceros bifásicos. Revela la bainita en tono marrón muy oscuro, la martensita en blanco y la ferrita y austenita en tono marrón claro.

Finalmente el estudio metalográfico se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas:

- Microscopía óptica: Mediante un microscopio óptico de luz (*LOM light optical microscopy*) acoplada a una cámara digital de alta resolución *Olympus SC20* se realizaron fotografías de los distintos sistemas a diferentes aumentos, 5x, 10x, 20x, 50x y 100x. El microscopio cuenta además con una lupa que dobla la magnitud del aumento, así como diferentes filtros de luz.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB): Como ya se ha explicado, mediante esta técnica, además de poder ver con mayor resolución la microestructura, se pueden realizar análisis químicos cuantitativos con la sonda EDS y poder estudiar la difusión de los elementos de aleación a través de la matriz de hierro.
- Se realizaron medidas de microdureza puesto que los sistemas tenían microestructuras multifase. Con este técnica, al crear una huella de indentación mucho menor, se es capaz de realizar medidas de dureza en zonas mucho más concretas que con la macro-dureza. Para la realización de dicho ensayo se usó un durómetro universal *Zwick/Roell ZHV 2.5*, aplicando una carga de 1.98 N mantenida durante 10 segundos.
- Mediante la técnica de nanoindentación se realizaron medidas tanto de dureza como de módulo de elasticidad en cada una de las fases.

c) **Propiedades Mecánicas**

Una vez finalizado la caracterización metalográfica, se procedió al estudio de las principales propiedades mecánicas que se detallan a continuación.

1. *Ensayo de dureza*

Primero se realizaron medidas de dureza Vickers (HV30) mediante un durómetro Vickers *GNEHM OM-150 Härteprüfer* con una capacidad de carga entre 30 y 250 Kp. El indentador utilizado en este ensayo es de diamante de forma piramidal con un ángulo entre caras de 136°, siguiendo la norma ISO 146. El procedimiento de medida se realizó acorde a la norma para materiales pulvimetalúrgicos MPIF 43 [35]. En este caso en particular se aplicó una carga de 30N mantenida durante 10 segundos, efectuándose un mínimo de 5 ensayos por probeta.

2. *Ensayo de Tracción*

Seguidamente, se llevaron a cabo los ensayos de tracción de acuerdo con la norma UNE-EN 10002-1 [31] de los cuales se obtendrán las propiedades mecánicas más representativas del material.

Los ensayos se realizaron en una máquina electro-mecánica con una célula de carga de 50 kN y un extensómetro de separación inicial entre galgas de 38 mm. La aplicación de la carga se realiza mediante el desplazamiento de las mordazas de sujeción a una velocidad de 1 mm·min⁻¹. Tanto el esfuerzo que se aplica sobre la probeta como la deformación registrada por el extensómetro se recogen simultáneamente durante la realización de la prueba.

Además de la obtención de las propiedades mecánicas se realizó un estudio de la superficie de fractura mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB)

3. *Ensayo de Impacto*

Los ensayos de impacto se realizaron con un péndulo Charpy automatizado de 50 J de energía siguiendo las especificaciones de la norma MPIF 40 [36]. Se fabricaron probetas de impacto para cada uno de los sistemas de acuerdo a la norma ISO 5754:1978 [32]. Además de conocer la energía total absorbida durante el impacto, se registró la evolución de la fuerza con el tiempo de impacto. Dicha evolución da información acerca de la energía necesaria para iniciar la fractura, así como de la energía que se requiere para propagarla.

Aparte de estas propiedades, se realizó un estudio de la superficie de fractura, distinguiendo tres zonas; compresión, central y tracción, mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB)

d) Propiedades frente a desgaste

Las buenas prestaciones obtenidas tras los tratamientos térmicos de los aceros con mayor templabilidad, hicieron relevante el estudio de las propiedades tribológicas de dichos sistemas. Para ello se realizaron ensayos de desgaste “block-on-disk”, esquematizado en la Figura 3.10, en los cuales se determinó tanto el desgaste del material como las características de fricción.

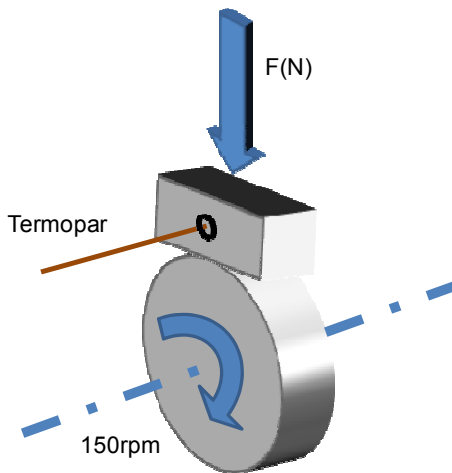


Figura 3.10. Diseño esquemático del ensayo de desgaste “block-on-disk”.

El equipo utilizado es *AMSLER Tribometer* con una carga máxima de 2000 N y una velocidad máxima de 400 rpm. Dependiendo de la configuración que se emplee, se pueden realizar ensayos *block-on-disk*, *disk-on-disk*, *rolling-sliding* o sólo *sliding*, a distintas temperaturas.

En este caso en concreto, el bloque (de 100 mm de ancho) será el material ensayado, y el disco (de 40 mm de diámetro y 100 mm de ancho) será el contramaterial que es un acero 100Cr6 con dureza 60 HRC. Usando esta configuración es el disco el que gira, mientras que el bloque permanece estático gracias a un soporte fijador. La velocidad de giro fue constante e igual a 150 rpm. Además se dispuso un termopar en el centro del bloque con el fin de controlar la temperatura en cada momento. El contacto que produce el giro entre dos metales sometidos a carga va a hacer que la temperatura aumente en la zona de contacto. Por este motivo, el conocimiento de este aumento, puede ayudar a explicar el mecanismo de

desgaste que ha tenido lugar.

Con el fin de estudiar el efecto de la carga aplicada sobre el desgaste del material, se eligieron dos cargas distintas 100 y 200 N. Ambas cargas se aplicaron mediante un resorte que aplicaba un peso necesario para alcanzar dichas cargas.

A lo largo del ensayo se recogía la evolución del coeficiente de fricción con la distancia recorrida. Además, se dispuso una bandeja debajo del sistema de desgaste con el fin de recoger los fragmentos que se pudiesen formar durante el ensayo.

La evaluación del desgaste [37] se ha llevado a cabo mediante el cálculo del coeficiente de desgaste dimensional k (eq.3.8)

$$\text{eq.3.8} \quad k = \frac{\text{Pérdida de Volumen}}{\text{Distancia recorrida} \cdot \text{Fuerza Normal}} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right]$$

El volumen perdido se obtuvo mediante la diferencia de pesada tanto del bloque como del disco antes y después del ensayo, en una balanza con precisión ± 0.0001 g.

La teoría del desgaste determina que existen cuatro mecanismos básicos: el adhesivo, la tribo-oxidación, la abrasión y la fatiga superficial. Normalmente, estos mecanismos no se presentan de manera aislada, lo que complica la identificación y participación de cada uno de ellos. Con el fin de determinar cuáles son los principales mecanismos que tienen lugar se estudiaron las huellas de desgaste mediante microscopía electrónica de barrido.

Por último, se realizaron perfiles de microdureza HV0.1 a lo largo de la sección de las probetas sometidas al ensayo con el fin de cuantificar la densificación ocurrida en las superficies en contacto con el disco, a partir de la medida del endurecimiento superficial.

Así mismo, se estudió mediante microscopía electrónica de barrido tanto la morfología como la composición química de la viruta generada durante el ensayo. La información que aporta este estudio es importante a la hora de entender los mecanismos que han tenido lugar durante el proceso de desgaste.

BIBLIOGRAFÍA

1. Höganäs AB - *Polvos de Hierro y Acero Höganäs para Componentes Sinterizados*. 1998: Höganäs AB.
2. Borner, I. and J. Eckert, *Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1997. **226**: p. 541-545.
3. Cisneros, M.M., et al., *Processing of nanostructured high nitrogen stainless steel by mechanical alloying*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2005. **36A**(5): p. 1309-1316.
4. Fujiwara, H., et al., *Microstructure and mechanical property of nano-duplex materials produced by HRS process*. Nanomaterials by Severe Plastic Deformation, 2006. **503-504**: p. 227-232.
5. Fujiwara, H., H. Inomoto, and K. Ameyama, *Formation of (alpha+gamma) nano-duplex structure by severe plastic deformation in an SUS316L stainless steel*. Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 2005. **91**(11): p. 839-845.
6. Gaffet, E., et al., *Some recent developments in mechanical activation and mechanosynthesis*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(1): p. 305-314.
7. Rochman, N.T., et al., *Effect of milling speed on an Fe-C-Mn system alloy prepared by mechanical alloying*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **138**: p. 41-46.
8. Zhang, D.L., *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*. Progress in Materials Science, 2004. **49**(3-4): p. 537-560.
9. Kerr, I., *Laboratory mills for mechanical alloying*. Metal Powder Report, 1993. **48**(11): p. 36-38.
10. Chin, Z.H. and T.P. Perng, *In situ observation of combustion to form TiN during ball milling Ti in nitrogen*. Applied Physics Letters, 1997. **70**(18): p. 2380-2382.
11. KisVarga, M. and D.L. Beke, *Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling*. Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2, 1996. **225**: p. 465-470.
12. Carnal, A., Sicre-Artalejo, J., Campos, M., Torralba, J.M., *Mn Additions influence on strain micro mechanism in as sintered 316L*. Powder Metallurgy in Progress, 2005. **5**(2): p. 73-81.
13. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
14. Ruiz Amador, D., *Obtención de aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación mediante polvos aleados mecánicamente : optimización, estudio y comparación con la vía convencional* 2003, Universidad Carlos III.
15. Delgado Tienda, M.L., *Sinterización con fase líquida de aleaciones de Al de la serie 2xxx. Estudio de la aleación mecánica, adición de Sn y refuerzo con TiCN*. 2008, Universidad Carlos III.
16. Liu, F. and G.C. Yang, *Effects of anisotropic growth on the deviations from Johnson-Mehl-Avrami kinetics*. Acta Materialia, 2007. **55**(5): p. 1629-1639.
17. Moumeni, H., et al., *Synthesis and characterisation of nanostructured FeCo alloys*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(16-17): p. 5441-5443.

18. Moumeni, H., S. Alleg, and J.M. Greneche, *Formation of ball-milled Fe-Mo nanostructured powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **419**(1-2): p. 140-144.
19. Moumeni, H., S. Alleg, and J.M. Greneche, *Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **386**(1-2): p. 12-19.
20. Aguilar, C., et al., *Structural study of Cu-Cr mechanical alloying powders*. Revista De Metalurgia, 2006. **42**(5): p. 334-344.
21. Martinez, V.D., et al., *Mechanical alloying of Cu-Mo powder mixtures and thermodynamic study of solubility*. Materials Letters, 2007. **61**(4-5): p. 929-933.
22. Eberhart, J.P., *Structural and Chemical Analysis of Materials* ed. J.W. Sons. 1991, Strasbourg, France.
23. Rabanal-Jiménez, M., *Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de ferritas MFe₂O₄ (M=Mg y Ni)-Tesis doctoral*. 2002, Univeridad Carlos III: Leganés.
24. Christian, J.W., *Mechanism of Phase Transformations in Metals*. Nature, 1956. **177**(4505): p. 419-421.
25. Christian, J.W., *The Allotropy of Manganese*. Journal of the Institute of Metals, 1950. **78**(3): p. 195-202.
26. Basinski, Z.S. and J.W. Christian, *The Structure of Gamma-Manganese*. Acta Metallurgica, 1953. **1**(6): p. 754-755.
27. Lutterotti, L., *MAUD*, in *CPD Newsletter (IUCr)*. 2000.
28. Puscas, T.M., et al., *Image analysis investigation of the effect of the process variables on the porosity of sintered chromium steels*. Materials Characterization, 2003. **50**(1): p. 1-10.
29. Alkorta, J. and J.G. Sevillano, *Hardness measurement of solids by means of nanoindentation*. Boletín De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio, 2005. **44**(5): p. 259-264.
30. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
31. *UNE-EN ISO 10002-1 - Materiales Metálicos. Ensayos de Tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente*.
32. *ISO 5754:1978. Sintered metal materials, excluding hardmetals - Unnotched impact test piece*.
33. "ASMHandbookCommittee", *ASM Metals Handbook Vol. 9: Metallography and Microstructures*. George F. Vander Voort ed. 2004.
34. Lepera, F.S., *Improved Etching Technique to Emphasize Martensite and Bainite in High-Strength Dual-Phase Steel*. Journal of Metals, 1980. **32**(3): p. 38-39.
35. *MPIF Standard 43 - Determination of Hardness of Powder Metallurgy Products*.
36. *MPIF Standard 40 - Determination of Impact Energy of Unnotched Powder Metallurgy Test Specimens*.
37. Straffelini, G., *Attrito e Usura dei Materiali*, ed. ASSIM. 2000, Trento: AMORTH.

Resultados y discusión

La exposición de los resultados más relevantes obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral se ha estructurado en tres secciones claramente diferenciadas

La primera abordará de manera exhaustiva la optimización del proceso de molienda para la obtención de las aleaciones maestras y la caracterización de éstas mediante diversas técnicas.

Seguidamente se estudiará la validación de los sistemas que contengan dichas aleaciones maestras. Dicha validación se llevará a cabo a su vez en dos apartados. El primero consiste en la caracterización de la sinterización de los sistemas con aleación maestra, y el segundo planteará el estudio de los sistemas con aleación maestra tratados térmicamente.

Capítulo 4. Optimización del procesado de aleaciones maestras.....	97
Capítulo 5. Consolidación de los sistemas de aleación modificados.....	137
Capítulo 6. Tratamientos térmicos de los sistemas de aleación modificados.....	157

Capítulo 4: Optimización del procesamiento de aleaciones maestras

ÍNDICE DE CONTENIDOS

4. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESADO DE ALEACIONES MAESTRAS	101
4.1 IDENTIFICACIÓN DEL MECANISMO DE MOLIENDA, EVOLUCIÓN DE LA MORFOLOGÍA.	101
4.1.1 <i>Análisis químicos.</i>	101
4.1.2 <i>Estudio de la morfología de partícula.</i>	103
4.1.3 <i>Estudio de la microestructura, forma y tamaño de las partículas de aleación maestra</i>	105
4.1.4. <i>Caracterización cristalográfica.</i>	110
a) Evolución de las fases con el tiempo de molienda.....	110
b) Dominio cristalino y microdeformaciones.....	115
4.2. ESTUDIO DEL ENDURECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS CON LA MOLIENDA MECÁNICA.	119
4.2.1 <i>Estado bruto de molienda</i>	120
4.2.2. <i>Estabilidad térmica de las aleaciones maestras</i>	125
4.3 CONCLUSIONES PARCIALES	132
BIBLIOGRAFÍA	134

4. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESADO DE ALEACIONES MAESTRAS

Durante la obtención de aleaciones maestras mediante molienda mecánica de alta energía, simultáneamente a la formación de la aleación de los elementos de partida, se produce un endurecimiento de las partículas. Dicho endurecimiento se debe a que las partículas de metal sufren una deformación plástica masiva, lo que genera un aumento de la concentración de defectos de red. Estos dos fenómenos van a ser determinantes en las propiedades finales del sistema que contenga estas aleaciones maestras, ya que por un lado actuarán como portadores de los elementos de aleación y por el otro, la concentración de defectos va a suponer una activación de los procesos en los que haya transporte de masa, como por ejemplo la sinterización.

Vista la importancia de ambos fenómenos, se estudiaron en detalle para cada uno de los sistemas prealeados definidos en el capítulo 3.

4.1 Identificación del mecanismo de molienda, evolución de la morfología.

En la identificación de los mecanismos que se desarrollan en el proceso de molienda se debe considerar la composición de los polvos iniciales, la evolución morfológica con el tiempo del proceso, así como la distribución de los componentes iniciales.

4.1.1 Análisis químicos.

Durante el proceso de molienda mecánica se pone en juego una gran cantidad de energía mecánica. En general cuando se deforma plásticamente un metal mediante trabajo en frío, la gran mayoría de la energía invertida en la deformación se convierte en calor. Una pequeña fracción se almacena en el metal aumentando su energía interna en forma de defectos de red y microdeformaciones de ésta.

Además, este aporte energético, junto con la naturaleza de los elementos considerados, definen el mecanismo de molienda. La evolución del contenido en oxígeno va a estar muy ligada al desarrollo morfológico de las partículas durante el proceso de molienda. De acuerdo a la teoría de la molienda mecánica [1, 2] para un sistema dúctil-frágil, durante los primeros estadios del proceso predominan los fenómenos de deformación y fractura. Es decir, dado el carácter dúctil del Fe para éste habrá un dominio de los procesos de deformación, mientras que para el Mn, mucho más frágil, predominarán los procesos de fractura. En cualquier caso, se produce un aumento de la superficie específica, y por consiguiente nuevas superficies expuestas a la oxidación.

Si el calor que se genera aumentase lo suficiente la temperatura de los polvos, podría producir una recuperación o restauración simultánea con la molienda, o incluso favorecer reacciones químicas entre los elementos que configuren la composición del metal. Además, hay que tener en cuenta que conforme aumenta el tiempo de molienda, el metal alcanza un estado metaestable en el que la concentración de defectos es muy alta, aumentando la actividad del polvo y con ello la actividad de determinadas reacciones químicas.

Para los sistemas de Fe y Mn seleccionados, hay que considerar las reacciones de oxidación, formación de sulfuros o incluso la sublimación del Mn.

Se ha de tener en cuenta, que se escogieron los parámetros del proceso de molienda de modo que la energía involucrada en el proceso fuera muy alta y así llegar a un estado aleado en el menor tiempo posible. Llevar a cabo el proceso de molienda a niveles tan altos de energía va a suponer que se obtenga un sistema muy alejado del equilibrio, es decir, un polvo muy activado y termodinámicamente muy inestable.

A pesar de la alta energía involucrada en el proceso, el contenido de oxígeno se mantuvo en valores relativamente bajos, siempre por debajo de 0.6% (Figura 4.1) y además parece estabilizarse tras los primeros 120 minutos de molienda en torno a 0.45%.

Con el fin de verificar el efecto del Mn, se procedió a estudiar también el proceso sobre polvo de Fe elemental, Fe_{BASE}. Se observa que no existen diferencias significativas existentes entre los

distintos sistemas, es decir, que la oxidación experimentada no depende de los elementos de aleación, ni del Mn añadido, ya que incluso el sistema de referencia, que no contiene Mn, sufre prácticamente la misma oxidación que el resto de sistemas.

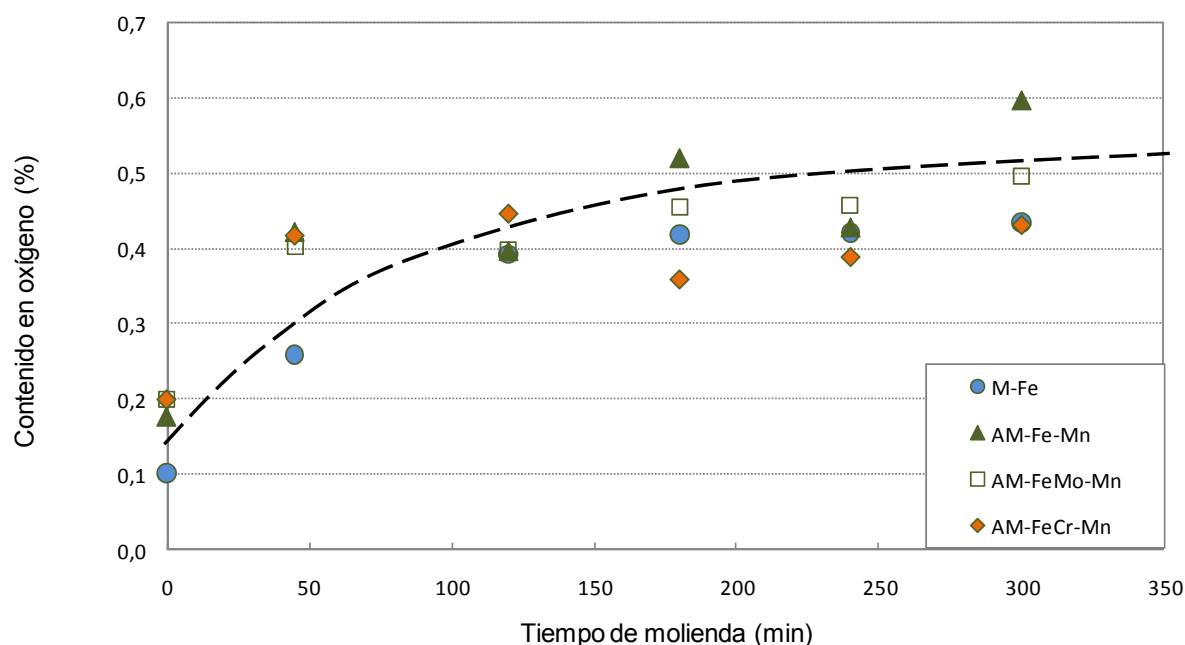


Figura 4.1. Evolución del contenido en oxígeno con el tiempo de molienda para los tres sistemas de aleaciones maestras propuestos además del sistema de referencia Fe_{BASE} (M-Fe).

Por otro lado, ajustando la evolución del contenido en oxígeno se ha podido estudiar la cinética de la reacción de oxidación que ha tenido lugar. Dicho ajuste sigue una ecuación asintótica como la mostrada en eq.4.1 para todos los sistemas estudiados. Los valores de las constantes k_1 , k_2 y k_3 además de la calidad del ajuste (R^2) se recogen en la Tabla 4.1.

$$\text{eq.4.1} \quad y = k_1 + k_2 \cdot e^{\frac{-t}{k_3}}$$

Tabla 4.1. Parámetros de las ecuaciones de ajuste de la cinética de oxidación para cada uno de los sistemas de aleación maestra y el sistema de molienda M-Fe

Sistema	k_1	k_2	k_3	R^2
M-Fe	0.436	-0.337	65.679	0.997
AM-Fe-Mn	0.502	-0.314	47.846	0.869
AM-FeCr-Mn	0.405	-0.205	1.022	0.880
AM-FeMo-Mn	0.457	-0.254	35.489	0.923

Este tipo de leyes se corresponden con procesos de oxidación en los que existe un control absoluto del mismo, es decir, se forman capas de óxido con una conductividad iónica y/o electrónica muy baja o casi nula. Por lo tanto, en el momento en el que se alcanza un cierto espesor, la capa de óxido prácticamente no crece más.

La distorsión de la estructura cristalina que se genera con la colisión con las bolas dentro del molino, puede impedir el movimiento iónico y con ello favorecer este tipo de ley.

4.1.2 Estudio de la morfología de partícula.

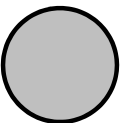




Fruto de la cantidad de colisiones y de la energía involucrada en el proceso, la molienda mecánica va a inducir cambios sustanciales en la morfología de las partículas con el tiempo de proceso. Una forma de cuantificar dichos cambios es mediante el estudio de la frecuencia del factor de círculo.

Como se vio en el capítulo 3, el factor de círculo es proporcional al cociente entre el área y el cuadrado del perímetro de la partícula. A modo de ejemplo, en la Tabla 4.2 se recogen diferentes geometrías y sus correspondientes factores F_{circle} . Se observa que para partículas completamente esféricas el factor de círculo es igual a la unidad, y a medida que las partículas se hacen más irregulares, el valor de dicho factor decrece.

El sistema de molienda M-Fe, compuesto únicamente por partículas de Fe puro, deberá seguir un progreso de molienda de acuerdo al mecanismo dúctil-dúctil. Esto va a suponer que durante las primeras horas de molienda dominen los fenómenos de deformación plástica y soldadura. Tal y como puede observarse en la Figura 4.2, el factor de círculo aumenta ligeramente tras 300 minutos de molienda. Durante los primeros 45 minutos, ha habido un predominio de los fenómenos de deformación plástica, esto hace que las partículas adquieran una morfología plana que se podría equiparar al rectángulo mostrado en la Tabla 4.2, con un factor de círculo de 0.45.

Experimentalmente, tras 45 minutos, la frecuencia acumulada para este valor de factor de círculo sería de 40%, es decir, que el 40% de las partículas tienen un F_c menor o igual a 0.45. Al llevar la molienda a tiempos más largos, además de los fenómenos de deformación plástica, comienzan a ganar protagonismo los fenómenos de soldadura. Este hecho se puede percibir por el descenso de la frecuencia para valores bajos de F_c . Comparando de nuevo con el valor de F_c para una partícula con morfología plana teórica, 0.45, para el caso de la aleación maestra del sistema (M-Fe)₃₀₀ la frecuencia es de 30%, es decir, que se ha producido un incremento del 10% de las partículas con un $F_c \geq 0.45$.

Tabla 4.2 Valores de F_{circle} para diferentes geometrías de partícula

Morfología					
$F_{circle} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{área}}{\text{perímetro}^2}$	1	0.79	0.78	0.45	0.33

Por el contrario, los sistemas de aleaciones maestras con Mn muestran una evolución diferente al sistema M-Fe. La presencia de Mn hace que el mecanismo de molienda sea dúctil-frágil, con lo que se produce un endurecimiento de las partículas extra aparte del inducido por la deformación plástica. El Mn, al entrar en solución sólida en la red del Fe, distorsiona dicha red aumentando el endurecimiento, y por tanto es más favorable que las partículas se fracturen y posteriormente se suelden unas con otras, a que se deformen plásticamente. Por este motivo, el periodo de predominio del fenómeno de deformación plástica se ve reducido en pro de los fenómenos de fractura y soldadura en frío.

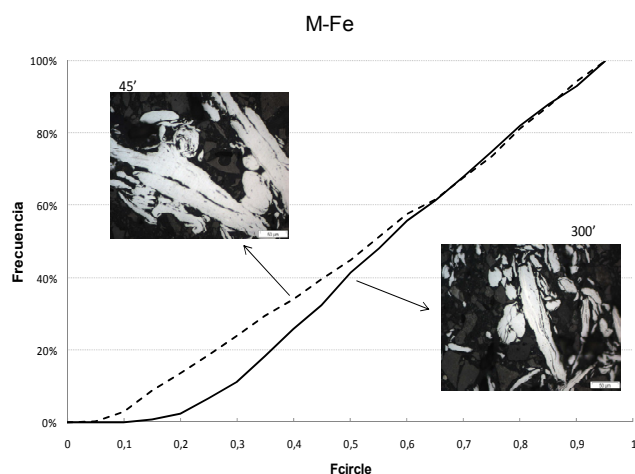


Figura 4.2 Estudio de la morfología de partícula para el sistema M- Fe a través de la frecuencia del factor de círculo F_{circle}

Además, en los sistemas de aleación maestra con Mn, en torno al 50% de las partículas tienen un factor de círculo mayor o igual a 0.6, lo que supone que ha habido un aumento de la equiaxiliadad de las partículas, lo que está de acuerdo al modelo para sistemas dúctil – frágil propuesto por [3, 4].

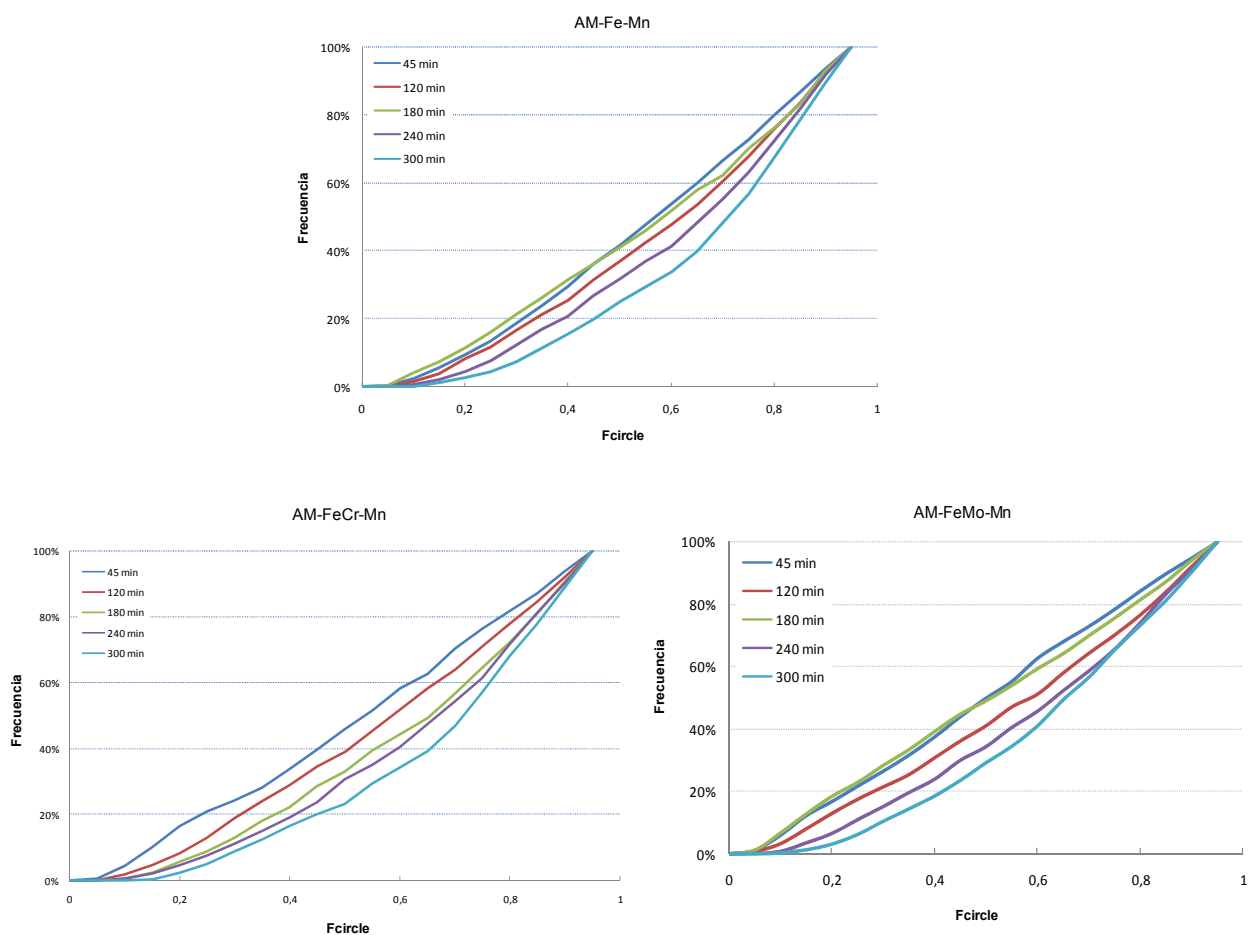


Figura 4.3. Evolución de la morfología de las aleaciones maestras de cada uno de los sistemas mediante el estudio de la frecuencia de F_{circle} .

4.1.3 Estudio de la microestructura, forma y tamaño de las partículas de aleación maestra

Según la hipótesis establecida en el apartado anterior, la introducción de Mn en el sistema de molienda hace que el mecanismo operante pase de ser dúctil – dúctil (M-Fe) a dúctil – frágil. Con el fin de corroborar esta suposición, se llevó a cabo un estudio morfológico de las partículas de aleación maestra de cada uno de los sistemas considerados mediante MEB.

El factor de círculo para el sistema de aleación maestra M-Fe previamente calculada variaba poco con el tiempo de molienda. Observando las micrografías para este sistema tras 45, 240 y 300 minutos (Figura 4.4), se puede observar la causa de este pequeño incremento. En los primeros estadios de la molienda existe un predominio de los fenómenos de deformación plástica debido a las colisiones con los medios moledores. Las partículas adquieren una forma plana y además aumenta la superficie de las mismas, de ahí que se produzca un aumento en el contenido en oxígeno, tal y como se vio en la Figura 4.1. No obstante, en estos estadios de la molienda también comienza la soldadura de las partículas deformadas.

Aumentando el tiempo de molienda a 240 minutos, el mecanismo predominante es la soldadura en frío de las partículas endurecidas, y además se empiezan a formar partículas equiaxiales fruto de la colisión continuada de las partículas soldadas y endurecidas por deformación. A tiempos largos de molienda, la deformación plástica ha provocado una gran concentración de defectos que hacen que las partículas tengan una dureza mayor, y por tanto, existan fenómenos de fractura.

Tras 300 minutos de molienda no se ha alcanzado por completo aún el estadio final definido por Benjamin y Volin [1] en el que se produce la soldadura aleatoria de partículas. No obstante, el inicio de esta fase es un hecho puesto que el aumento del factor de círculo indica que ha habido un aumento de la equiaxialidad del sistema. Por lo tanto, en este punto de la molienda mecánica del sistema basado en Fe_{BASE} , conviven fenómenos de soldadura, formación de partículas equiaxiales, y soldadura aleatoria de estas partículas.

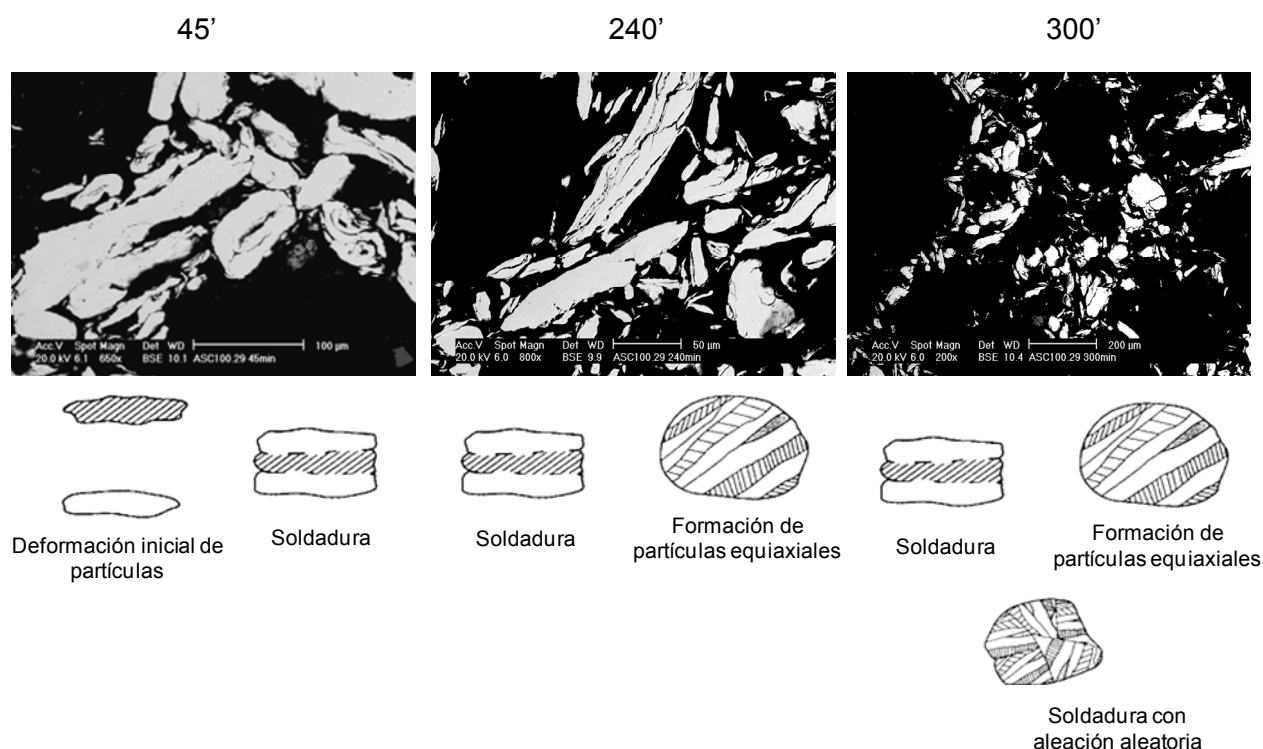


Figura 4.4. Estudio del mecanismo de molienda del sistema M-Fe de acuerdo al modelo propuesto por Benjamin y Volin para mecanismos de molienda dúctil – dúctil [1].

La incorporación del Mn en el sistema de molienda supone que se modifiquen los fenómenos que tienen lugar. En la Figura 4.5 se muestran los estadios más característicos del progreso de la molienda del sistema AM-Fe-Mn.

Las diferencias con la molienda estudiada anteriormente son obvias. Tras 45 minutos de molienda observamos que la mayor parte de las partículas de Mn ya han sido atrapadas por las partículas de Fe, de manera que existe una cantidad grande de partículas de Fe portadoras de Mn. La porción de partículas de menor tamaño que se observa tras 45 minutos está compuesta en su mayor parte por Mn elemental, aunque también existe una pequeña porción de partículas de Fe, tal y como demuestran los análisis químicos semi-cuantitativos mostrados en la Figura 4.6. Es decir, en los primeros 45 minutos de molienda coexisten los fenómenos de fractura de la fase frágil, Mn, la deformación plástica de la fase dúctil, Fe, la soldadura de éstas que atrapan las partículas fracturadas de Mn y finalmente, debido al endurecimiento provocado por la deformación plástica, se produce la fractura de las partículas compuestas.

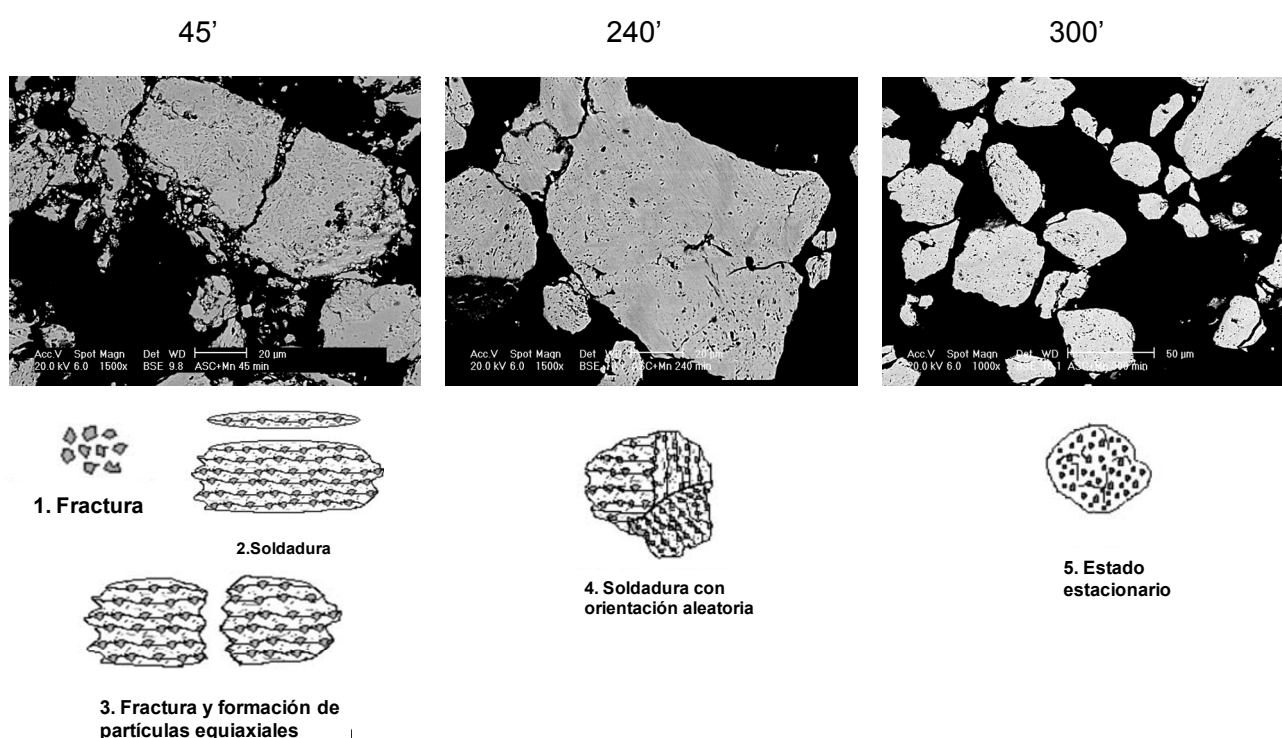


Figura 4.5. Estudio del mecanismo de molienda del sistema AM-Fe-Mn de acuerdo al modelo propuesto en [4]

Tras 240 minutos de molienda, las partículas de Fe ya han atrapado todo el Mn de modo que sólo se observan partículas compuestas por ambos elementos. Dichas partículas poseerán un grado de endurecimiento grande debido a dos causas: la primera es el endurecimiento producido por la deformación plástica y consiguiente aumento de la concentración de defectos, y la segunda, la introducción del Mn en la red de Fe, que va a provocar una distorsión de la misma de modo que se creen tensiones internas en la partícula. En este estadio el mecanismo predominante es la soldadura aleatoria de partículas altamente endurecidas.

Después de 300 minutos se ha alcanzado el estadio estacionario final. En este punto de la molienda, las continuas colisiones entre las partículas de polvo y los cuerpos moledores suponen el afinamiento y el aumento de la redondez de las partículas de aleación maestra. Este hecho se puede corroborar con el aumento del factor de círculo argumentado en el apartado anterior, donde tras 300 minutos, el porcentaje de partículas con $F_c \geq 0.6$ aumenta en torno a 20%.

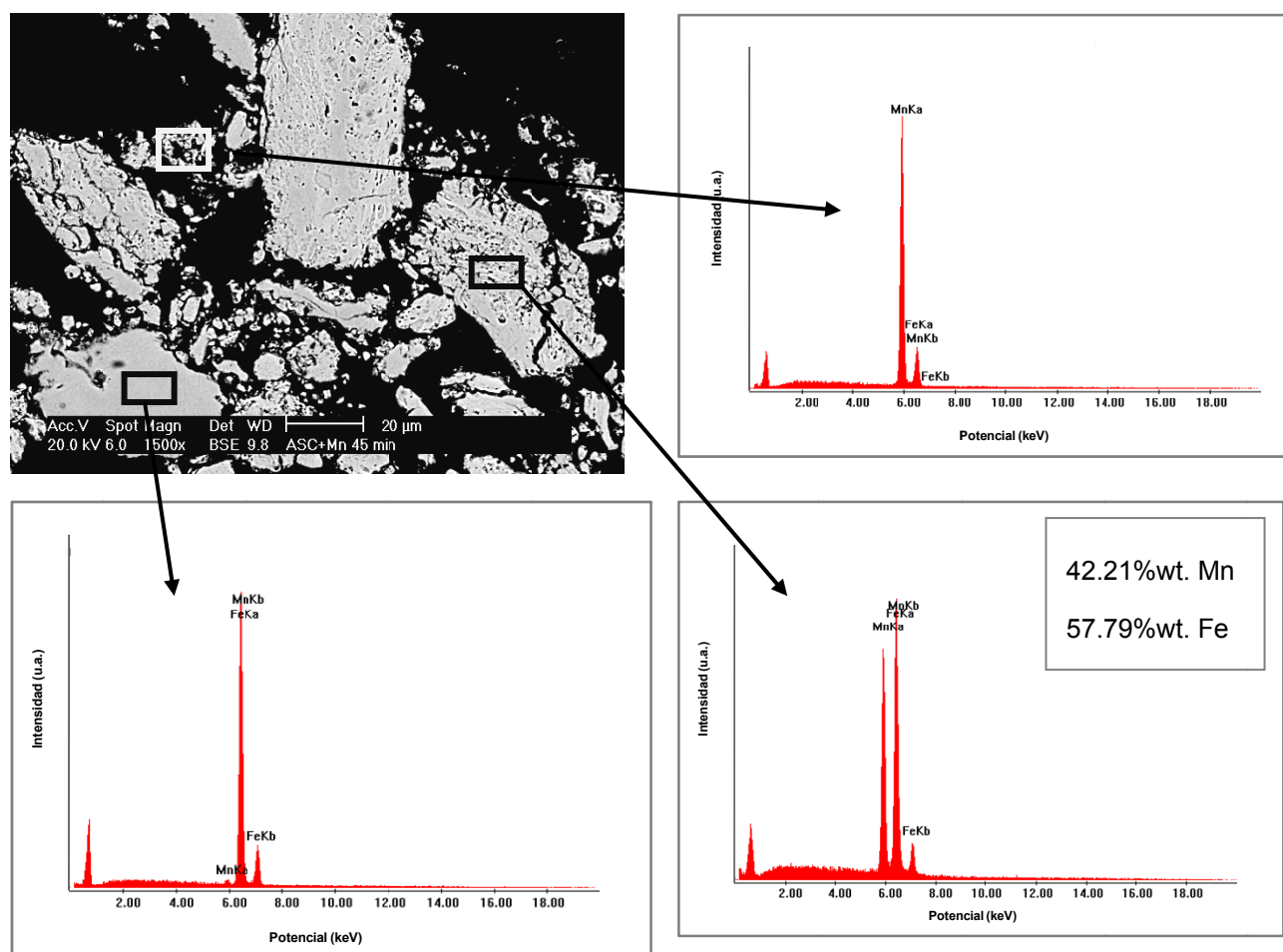


Figura 4.6. Análisis químicos semi-cuantitativos de la aleación maestra del sistema AM-Fe-Mn tras 45 minutos de molienda con control exhaustivo de la atmósfera.

Por otro lado, observando los análisis químicos realizados con la sonda EDS y mostrados en la Figura 4.7, se observa que en ningún caso existe un contenido en Mn lejano al de la composición inicial de la mezcla. Por lo tanto, se puede afirmar, que tras 120 minutos de molienda, efectivamente, se obtuvo una aleación maestra Fe-Mn en la que las partículas de Fe actúan de portadores de las de Mn.

Sin embargo, estos tiempos de molienda, que son relativamente cortos, no dan lugar a partículas completamente homogéneas. La homogeneidad se consigue aumentando el tiempo de molienda. Tras 180 minutos de molienda, además de la ausencia de Mn elemental, no se encuentran regiones de Fe puro, y todos los análisis químicos realizados dan como resultado una composición cercana a la inicial de ratio 1:1.

A medida que avanza la molienda mecánica, es más difícil distinguir las partículas embebidas de Mn dentro de las de Fe. Este hecho probablemente esté relacionado con la formación de la solución sólida de ambos elementos, aunque mediante esta técnica no se puede demostrar.

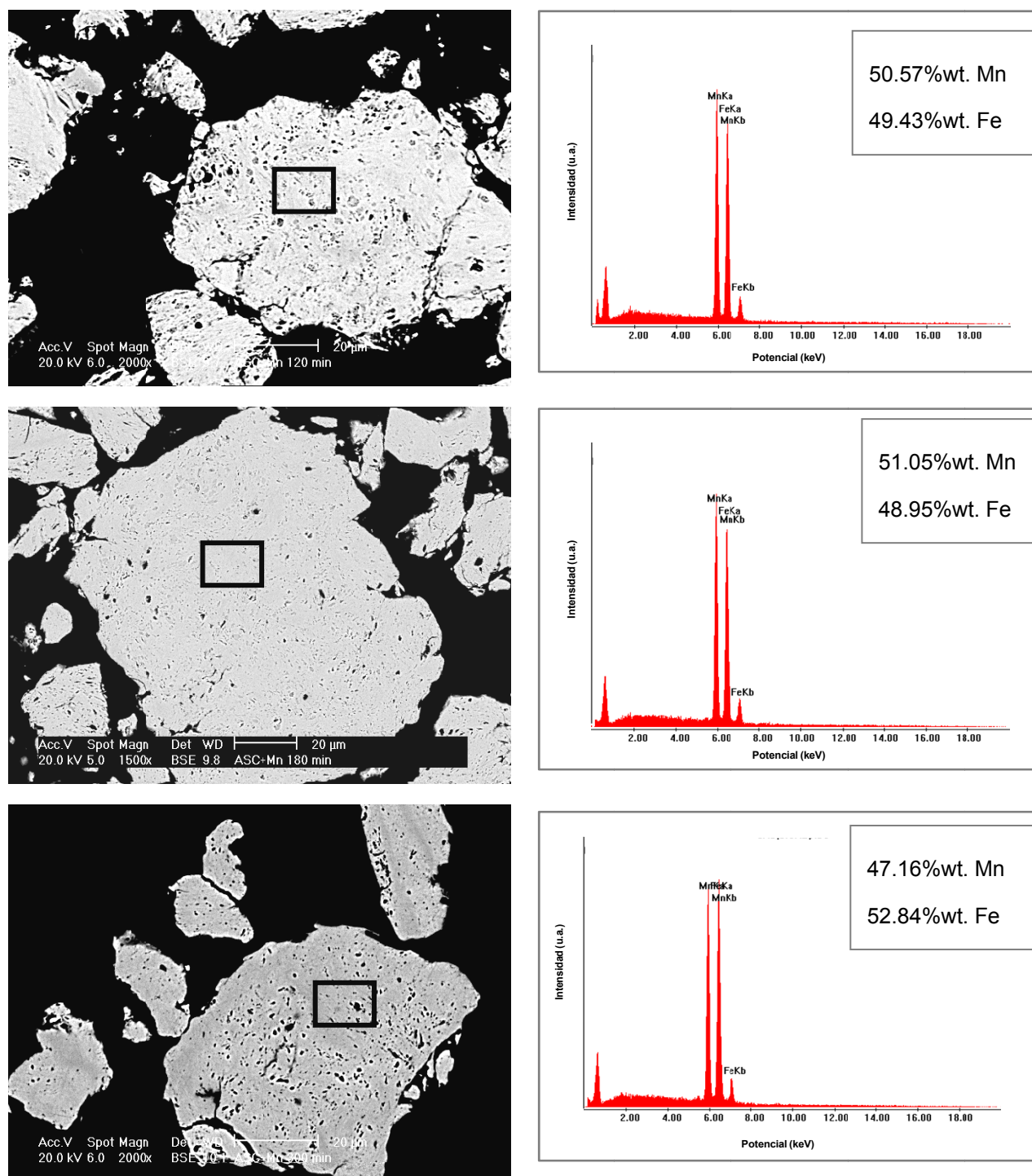


Figura 4.7. Análisis semi-cuantitativos realizados en el MEB mediante la sonda EDS sobre partículas de aleación maestra del sistema AM-Fe-Mn con control exhaustivo de la atmósfera del proceso de molienda.

Los parámetros del proceso de molienda que se han empleado en otras investigaciones [5-9] son menos agresivos que los utilizados en este trabajo, es decir, que la mayor energía involucrada en el proceso de molienda puede suponer una mayor y más rápida deformación plástica. Esta deformación puede resultar en la creación de poros entre las partículas que han soldado, o por el contrario, como la porosidad se hace evidente a partir de 180 minutos, puede ser que el endurecimiento que se ha inducido a las partículas sea lo suficientemente grande como para que se produzca una grieta al continuar con el proceso de molienda.

La molienda de las aleaciones maestras AM-FeCr-Mn y AM-FeMo-Mn no difiere sustancialmente de la molienda del sistema AM-Fe-Mn. Todos los sistemas siguen el modelo de molienda dúctil frágil previamente descrito. El aumento de la regularidad de las partículas se observa también al final del proceso de molienda de los sistemas basados en FeCr y FeMo (Figura 4.8) hecho que está en perfecta concordancia con el aumento de un 20% de la frecuencia del factor de círculo para valores de éste mayor o igual que 0.6.

Finalmente, comparando los primeros estadios de todas las aleaciones maestras, se observa que en los sistemas prealeados tras 45 minutos, las partículas son heterogéneas. Se pueden distinguir cómo las partículas de Mn están siendo atrapadas por las partículas de Fe, pero no se ve, como ocurría en el caso del sistema AM-Fe-Mn, una distribución más o menos homogénea de Mn en las partículas de Fe. La mayor dureza de los polvos prealeados hace que los fenómenos de fractura se adelanten a expensas de los fenómenos de deformación. De modo que las partículas de Fe tardarán más en englobar a las de Mn.

No obstante, este retraso no es importante, ya que tras 120 minutos se obtiene un estado prácticamente idéntico al del sistema AM-Fe-Mn, aunque la porosidad presente en los sistemas prealeados es considerablemente mayor. De nuevo, la mayor dureza de los polvos prealeados es la responsable de una mayor porosidad. Sin embargo, a medida que progresa el proceso de molienda, además de redondearse las partículas, también aumentan su homogeneidad. El Mn comienza a no poder distinguirse tras 180 minutos y la porosidad va disminuyendo, hasta llegar a ser mínima tras 300 minutos en el sistema AM-FeCr-Mn.

Para tiempos superiores a 180 minutos, cuando ya resulta indistinguible el Mn, la evolución de la porosidad de las partículas del sistema FeMo es ligeramente diversa al del FeCr. Como puede observarse en la Figura 4.8, incluso tras 300 minutos de molienda, las partículas presentan cierta porosidad interna.

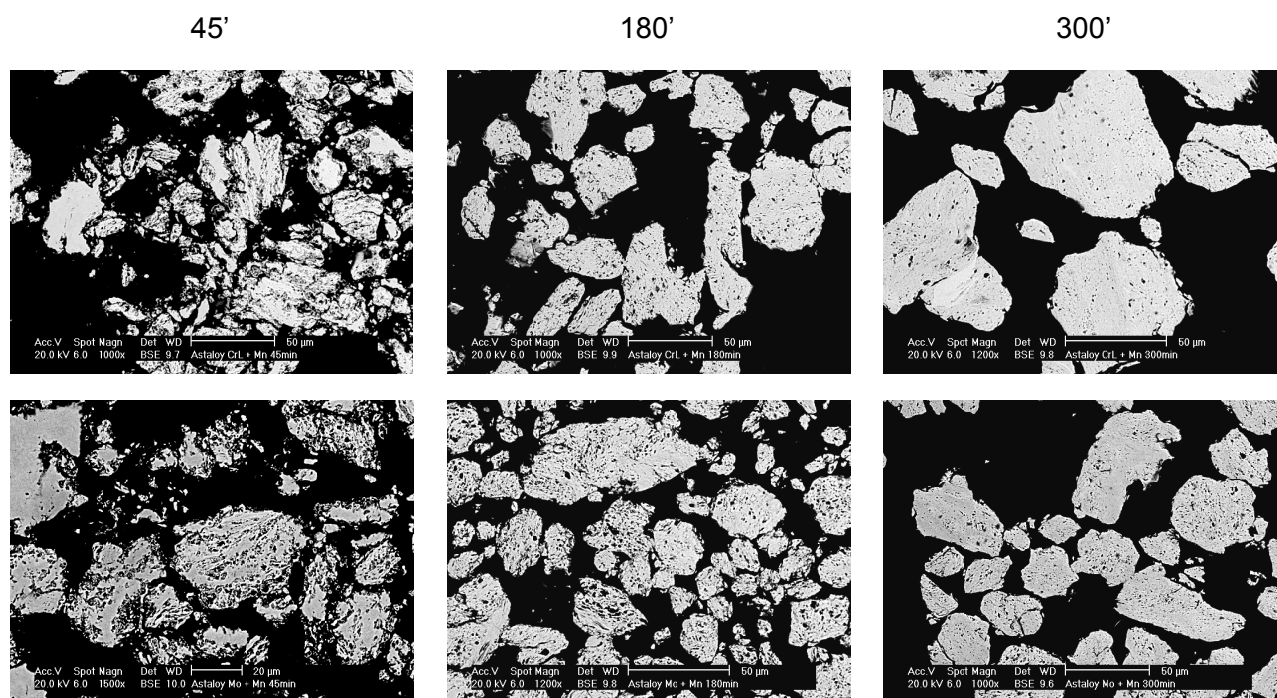


Figura 4.8. Progreso de la morfología de la aleación maestra con el tiempo de molienda para el sistema AM-FeCr-Mn (arriba) y AM-FeMo-Mn (abajo).

4.1.4. Caracterización cristalográfica.

La evolución de la morfología de las partículas puede sugerir la formación de solución sólida. Mediante el análisis por EDS, en las partículas más evolucionadas, se puede medir una composición química homogénea igual a la estequiométrica de mezcla, pero la evidencia de la formación de solución sólida se ha de buscar mediante el estudio de los picos de difracción de rayos X.

a) Evolución de las fases con el tiempo de molienda.

La identificación de las fases cristalinas mediante RX, depende principalmente, de la posición de los picos, de su intensidad y de su ensanchamiento con el tiempo de molienda. El primero está directamente relacionado con los cambios que se producen en el parámetro de red a . La continua colisión de las partículas de polvo con las bolas hace que se modifique la posición reticular de los átomos de tal modo que se distorsione la red tanto por la deformación plástica como por la formación de la solución sólida. Puesto que, el ángulo para el cual se cumple la ley de Bragg es directamente proporcional al parámetro de red en el caso de estructuras cúbicas, al modificarlo, se modifica la posición del pico.

Por otro lado, tanto la intensidad como el ensanchamiento están relacionados con la regularidad de la ocupación de las posiciones reticulares, por lo tanto, las distorsiones que introduciría en la red una elevada deformación plástica, quedarían reflejadas con un ensanchamiento debido tanto a un incremento en el número de vacantes como en la modificación de las posiciones reticulares en el espacio.

El aumento de la energía mecánica involucrada en el proceso de molienda, se refleja en los difractogramas de la Figura 4.9, tal y como se ha explicado.

Los picos inicialmente estrechos de Fe- α , se ensanchan y decrecen en intensidad conforme aumenta el tiempo de molienda. La reducción en intensidad se debe fundamentalmente a la reducción del tamaño de los dominios cristalinos coherentes y al aumento de la deformación de la red. Además, el desplazamiento de los picos de la fase Fe- α a ángulos ligeramente superiores, supone un aumento en el parámetro de red [10].

A la vista de los resultados de difracción mostrados en la Figura 4.10, se observa cómo el Mn induce la transformación de fase de Fe- α a Fe- γ . Dicha molienda parte de una mezcla elemental cuyo patrón de difracción se muestra en la Figura 4.10, en el que se observan los picos correspondientes a la fase Fe- α (marcados en la figura) y el resto de picos se corresponden con la fase Mn- α .

La introducción de Mn en el sistema cambia radicalmente el progreso de la molienda mecánica aunque se mantiene la reducción en la intensidad y el ensanchamiento de los picos por las mismas razones antes descritas, la disminución del dominio cristalino y la modificación del parámetro de red, se verán alteradas según se introduce el Mn en la red del Fe. Más aún, con tiempos de molienda lo suficientemente largos se podrá introducir la cantidad necesaria de Mn como para favorecer la transformación de fase Fe- $\alpha \rightarrow$ Fe- γ .

El hecho de que sea el Mn el que difunda dentro de la red de Fe, y no al contrario, se debe a que el cociente entre la difusividad del Mn y la del Fe es 2.5 [11], es decir, que la difusividad del Mn en Fe es el doble de rápida (eq.4. 2).

$$\text{eq.4. 2} \qquad \frac{D_{\text{Mn}(\gamma\text{-Fe})}}{D_{\text{Fe}(\alpha\text{-Mn})}} = 2.5$$

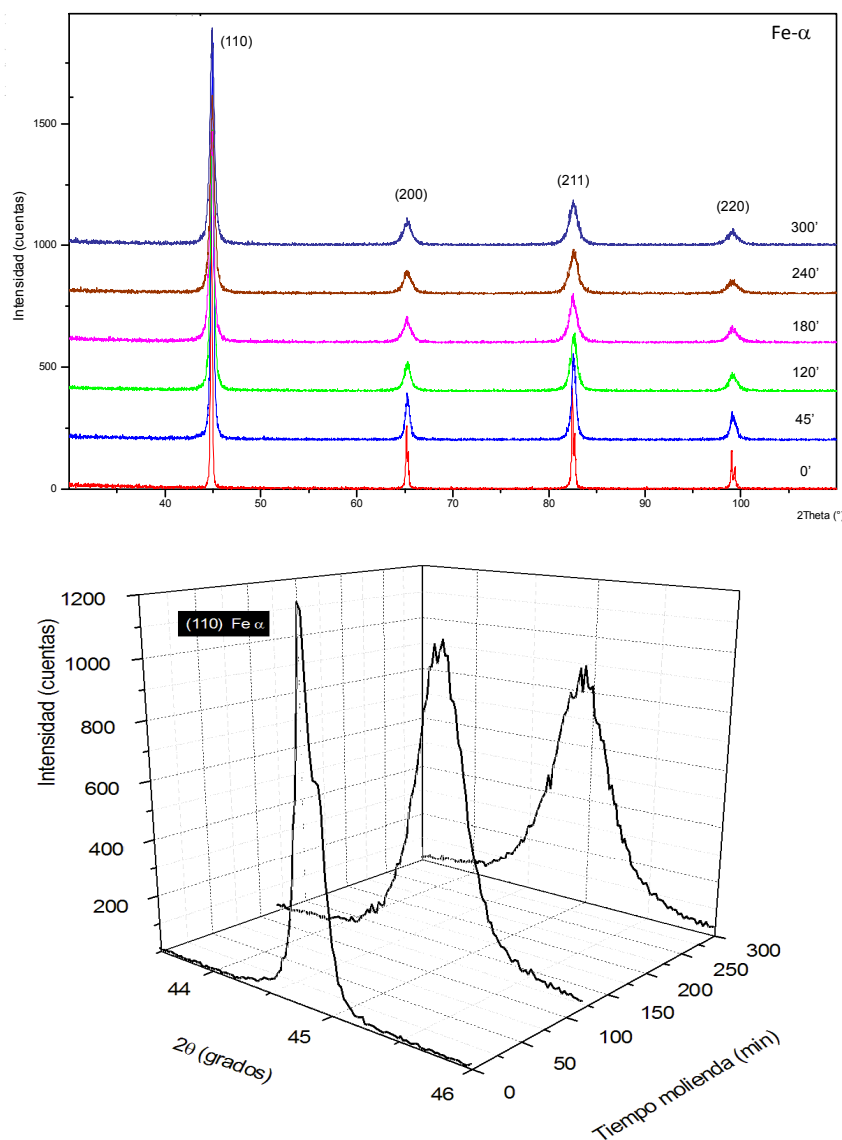


Figura 4.9. Arriba Evolución de la estructura cristalina de las partículas de M-Fe con el tiempo de molienda. Abajo detalle del desplazamiento de máximo para la familia de planos {110}.

Tras 45 minutos de molienda se observan dos cosas principalmente, la primera que los picos correspondientes a Fe- α han perdido intensidad y han aumentado su anchura; la segunda que los picos del Mn- α inicial han disminuido de manera muy notable su intensidad de cuentas. Teniendo en cuenta las micrografías de la Figura 4.5 tras 45 minutos de molienda, donde es posible ver cómo las partículas de Mn ya están englobadas de manera continua en las partículas de Fe, se puede decir que a tiempos cortos de molienda, el Mn empieza a entrar en la red cristalina del Fe- α . Después de 120 minutos de molienda se empiezan a percibir picos correspondientes a la fase Fe- γ , es decir, es posible afirmar que efectivamente el Mn ha entrado ya en solución sólida en la red de Fe.

Después de 180 minutos de molienda, aparecen los primeros picos pertenecientes a la fase Fe- γ . El alto carácter gammágeno del Mn ha favorecido que, al entrar en la red del Fe- α formando solución sólida, éste se transforme en Fe- γ .

Otros trabajos [5, 12, 13] han demostrado que la evolución de la estructura generada desde mezclas de polvos aleados mecánicamente se puede dividir en tres etapas; primero se produce un afinamiento del tamaño de grano, seguido por la formación de la solución sólida que culmina con

la creación de nuevas fases. Por lo tanto, la alta deformación ocurrida tras 45 minutos de molienda en la red de Fe es debida a la distorsión que produce en el red que el Mn entre en solución sólida con el Fe. Cuando la concentración de solución sólida aumenta, paralelamente a los defectos de red que activarán termodinámicamente las partículas, se inducirán las transformaciones de fase, tal y como sucede después de 180 minutos de molienda. Esto se corroborará en el siguiente apartado mediante el cálculo de los parámetros cristalinos durante la molienda.

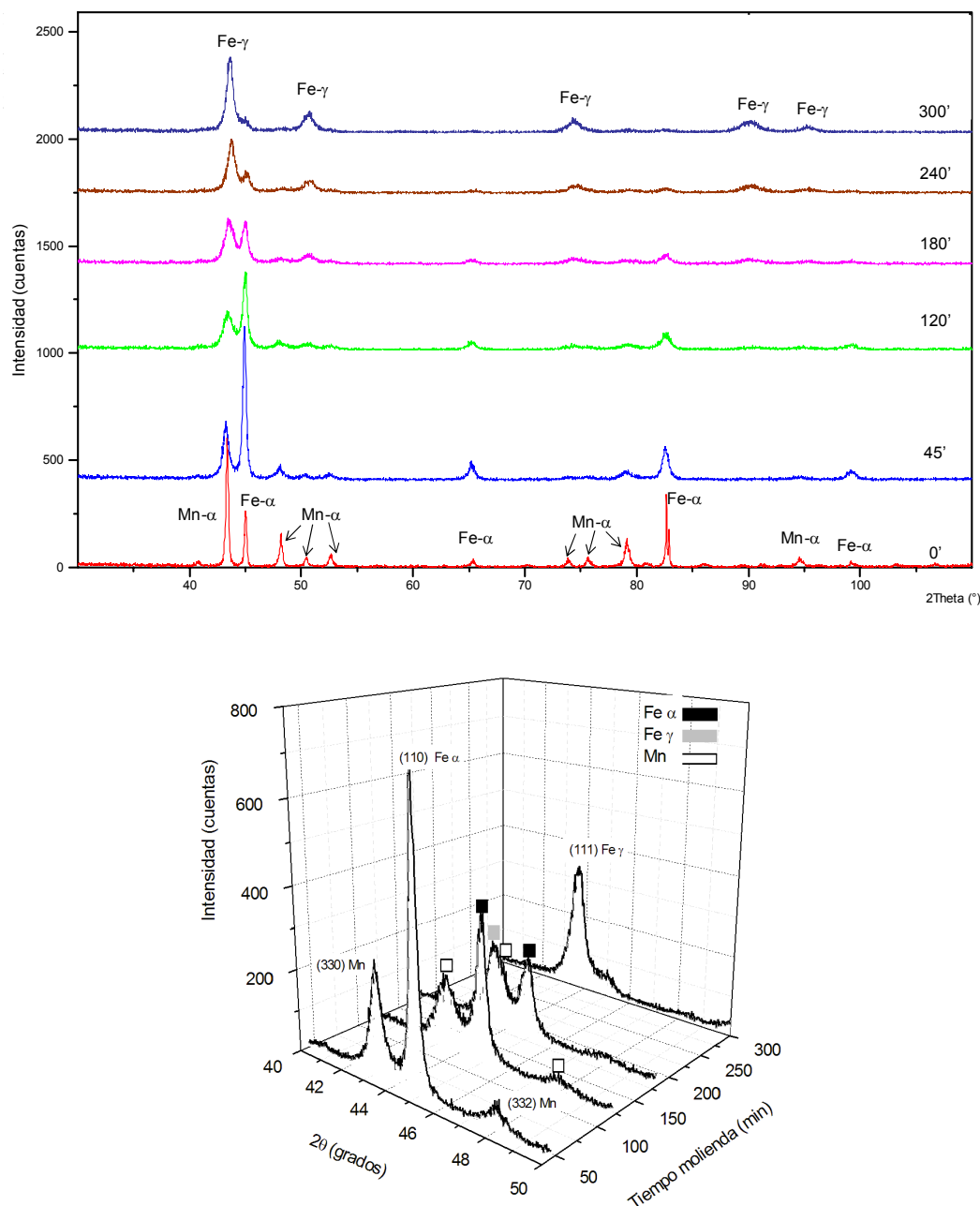


Figura 4.10. Arriba Evolución de la estructura cristalina de las partículas de AM-Fe-Mn con el tiempo de molienda. Abajo detalle del desplazamiento de máximo para las familias de planos {110} de la fase Fe- α y {330} de Mn- α y la aparición de la familia {111} de la fase Fe- γ .

En el estadio final de la molienda del sistema AM-Fe-Mn, se obtiene una aleación maestra compuesta únicamente por Fe- γ . El proceso de aleación mecánica del sistema AM-Fe-Mn finaliza con un sistema austenítico con una red cristalina muy distorsionada.

Existe cierto paralelismo entre la molienda mecánica con los polvos base prealeados, (Figura 4.11 y Figura 4.12), y la del sistema AM-Fe-Mn. Los picos de difracción de la fase Fe- α inicial van perdiendo intensidad y aumentando su anchura a medida que aumenta la deformación plástica y el Mn entra en solución sólida. Paralelamente, los picos de difracción iniciales del Mn pierden intensidad, desapareciendo por completo en el último estadio de la molienda.

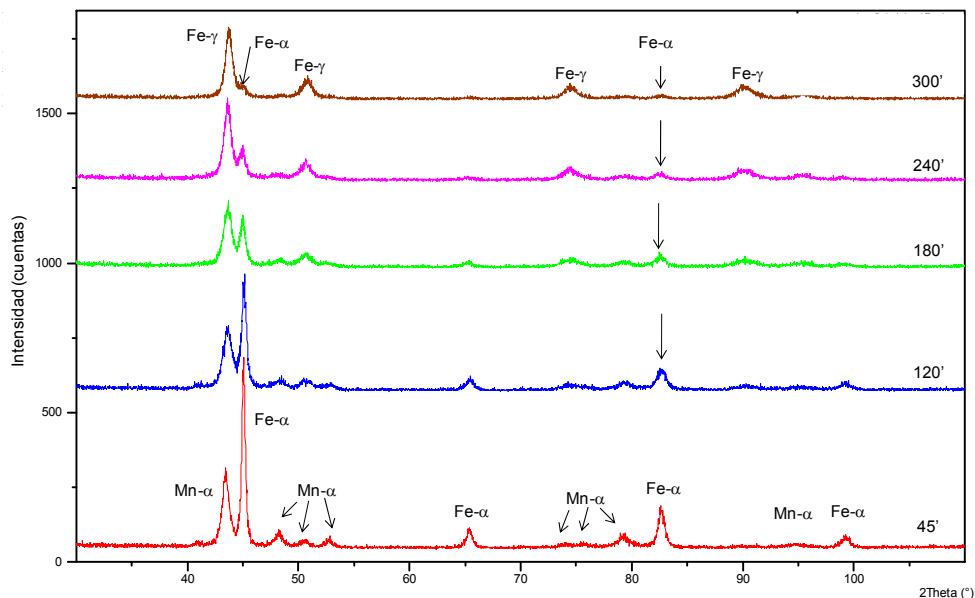


Figura 4.11. Evolución de la estructura cristalina de las partículas de AM-FeCr-Mn con el tiempo de molienda.

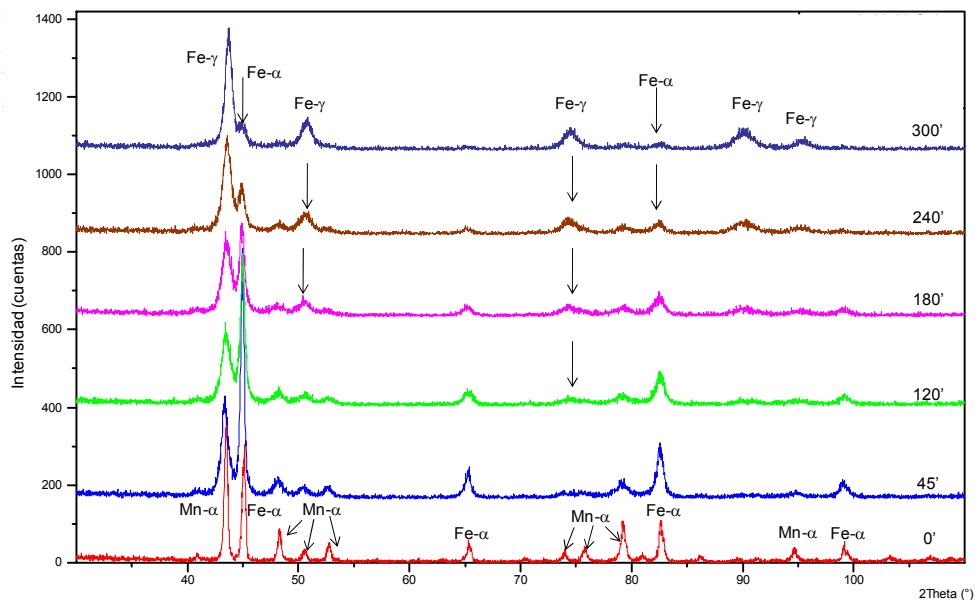


Figura 4.12. Evolución de la estructura cristalina de las partículas de AM-FeMo-Mn con el tiempo de molienda.

En el sistema AM-Fe-Mn la molienda mecánica concluye con una aleación maestra completamente austenítica, mientras que, en los sistemas prealeados AM-FeCr-Mn y AM-FeMo-Mn en el estadio final aún se perciben picos de difracción correspondientes a la fase Fe- α . La presencia de una pequeña porción de ferrita residual en estos sistemas se debe, precisamente, a los elementos de aleación que contienen. Tanto el Cr como el Mo son elementos alfégenos. Por lo tanto, al existir la fase Fe- α estabilizada, la transición de fase de Fe- α a Fe- γ propiciada por la aleación mecánica de Mn-Fe se da a tiempos de molienda más largos.

Este resultado es más acusado en el caso del sistema de aleación basado en FeMo. El carácter estabilizador de ferrita del Mo [14-16], aumenta la energía necesaria para que el Mn añadido sea capaz de entrar en solución sólida en la red del Fe y provocar la transformación de fase. Sin embargo, la cantidad remanente de ferrita al final del proceso de molienda mecánica es muy pequeña a la vista de la intensidad de los picos de difracción obtenidos.

Según el criterio previamente establecido (capítulo 3.3.3) para la identificación de la formación de la fase Fe- γ , la transición polimórfica comienza a partir de 120 minutos en el sistema AM-Fe-Mn y 180 minutos en los sistemas AM-FeCr-Mn y AM-FeMo-Mn, tal y como se muestra en la Figura 4.13.

Mediante el ajuste de los máximos de difracción se obtuvo un decrecimiento de la fase Fe- α tras 45 minutos de molienda. No obstante, esta disminución está asociada a un aumento en la proporción de la fase Mn- α . Este resultado no tiene mucho sentido, porque daría a entender que se está generando fase Mn- α a partir de la fase Fe- α . Por este motivo, con el estudio composicional sólo se podrá ver cuándo se produce realmente la transición alotrópica, además de facilitar el estudio de la evolución de los parámetros de red de cada una de las fases.

Por el contrario, se puede afirmar que en el sistema AM-Fe-Mn la transformación alotrópica se produce tras 120 minutos de molienda, mientras que en los otros dos sistemas se retrasa hasta 180 minutos.

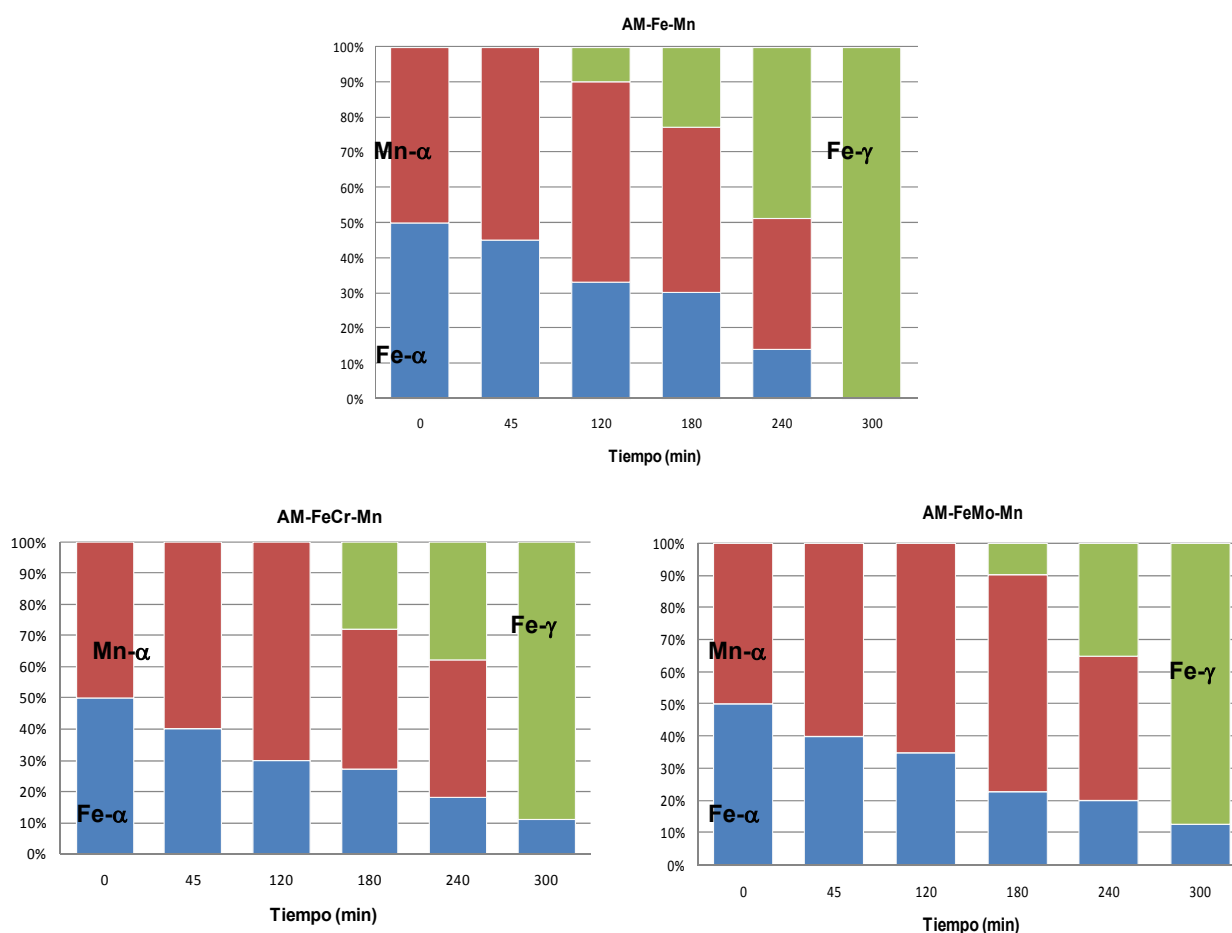


Figura 4.13. Identificación del inicio de la transformación alotrópica Fe- α \rightarrow Fe- γ en los sistemas AM-Fe-Mn , AM-FeCr-Mn y AM-FeMo-Mn mediante el software de análisis MAUD.

b) Dominio cristalino y microdeformaciones.

La aleación mecánica de sistemas metálicos tiene como consecuencia la reducción del tamaño del dominio cristalino (TDC), de hecho, esta técnica se ha empleado en numerosos trabajos para la obtención de sistemas nanoestructurados [5, 13, 17-26].

Además, tal y como recoge Farghalli et al. [27] se ha observado que el TDC disminuye con el tiempo de molienda y que los procesos de molienda continuada llevan a un TDC mínimo característico de cada metal [28]. Este valor mínimo ha sido atribuido al equilibrio que se alcanza entre la formación de dislocaciones y su recuperación a partir de procesos térmicos.

Para poder entender mejor el progreso de la aleación mecánica se inicia el estudio con la molienda referencia del sistema M-Fe. Además, en el estudio de este sistema se emplearon dos métodos de ajuste de picos de difracción para el cálculo de los parámetros cristalográficos; el método de Scherrer [29] y el software MAUD [30] basado en los métodos de Rietveld y Fourier.

La evolución del tamaño de dominio cristalino (TDC) (Figura 4.14) obtenido por ambos métodos de ajuste es muy similar. Existe un decrecimiento inicial muy acusado para finalmente estabilizarse en un valor concreto. El TDC se vuelve independiente del tiempo de molienda debido a que pequeños tamaños de los cristales suponen en sí mismos un límite para el movimiento de las dislocaciones y por tanto dificultan que se reduzca más el TDC. Cabe destacar que el tamaño de estabilización del TDC difiere en 50 nm empleando un método u otro de ajuste. No obstante, existe cierta controversia en la definición del tamaño de dominio cristalino medio, ya que el cálculo de éste está asociado al ancho del pico a media altura, es decir, que por cada pico de difracción se puede obtener un valor de TDC.

Los métodos de ajuste del TDC se basan en el ancho de pico a media altura, es decir, que por cada máximo de difracción que se tenga, se puede obtener un valor del tamaño de dominio cristalino. En cambio, el ajuste realizado mediante MAUD da como resultado una media de los valores de TDC asociados a cada uno de los picos. Por tanto, a la hora de comparar ambos métodos de ajuste, en el caso del método de la ecuación de Scherrer, se calculó la media del TDC calculado para cada uno de los máximos de difracción.

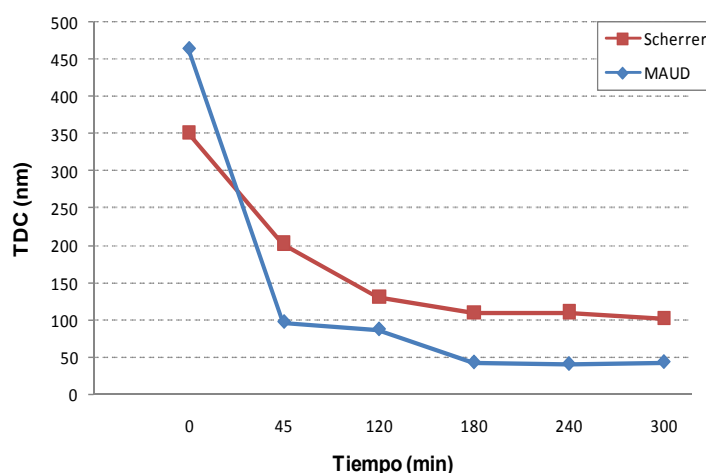


Figura 4.14. Evolución del parámetro de red a y tamaño del dominio cristalino medio (TDC) durante la molienda mecánica del sistema M-Fe mediante los métodos de Scherrer y MAUD.

El objetivo del estudio previo con el sistema de aleación Fe_{BASE} ha sido, principalmente, poder corroborar la validez del ajuste realizado con el software de análisis *MAUD*. Además, la calidad del ajuste llevado a cabo por dicho método se puede cuantificar, tal y como se vio en el capítulo 3. Por esta razón, los cálculos posteriores se realizaron mediante este método.

El estudio de la evolución de la aleación mecánica de acuerdo a los distintos parámetros cristalinos es una herramienta muy útil para entender cómo se forma la solución sólida y los cambios microestructurales que ocurren. Este estudio, generalmente sencillo cuando sólo existe la formación de una solución sólida, se complica cuando los elementos de la aleación, provocan transformaciones alotrópicas o polimórficas. Dichas transformaciones suponen cambios estructurales con lo que cambian de manera instantánea los parámetros de red, es decir, los picos de difracción de una fase reducen su intensidad a expensas del aumento de la intensidad de los picos de difracción de la nueva fase.

El estudio se complica aún más cuando los picos de difracción de las distintas fases se localizan en ángulos 2θ similares. Al progresar el proceso de aleación mecánica, la deformación plástica que se produce hace que estos picos se ensanchen con lo que un mismo pico puede ser ajustado por las gaussianas correspondientes a los picos de fases distintas [5]. En este caso, es prácticamente imposible discernir cómo contribuye cada una de las fases a la intensidad total del pico de difracción.

En el caso de la aleación mecánica de Fe-Mn, el método de ajuste es crítico ya que se dan transformaciones de fase además de la superposición de picos (la familia de planos $\{330\}$ y $\{110\}$, correspondientes a las fases Mn- α y Fe- γ respectivamente, cumplen la ley de difracción de Bragg en los ángulos 2θ 43.29° , 43.86°). Gracias a los parámetros de calidad del ajuste del método basado en los modelos de Rietveld y Fourier, se estableció que la transición de fase se daba cuando el ajuste de los máximos de difracción convergía, considerando las fases pertinentes en cada caso, con unos valores de R_w y σ de acuerdo al criterio descrito en el capítulo 3.

Una vez establecidos los criterios del ajuste, se procedió al estudio de los parámetros cristalinos de cada uno de los sistemas de molienda.

Independientemente del sistema considerado, el TDC de la fase Fe- α disminuye bruscamente tras los primeros 45 minutos de molienda (Figura 4.15). A partir de este punto es cuando se percibe la influencia del mecanismo de molienda diferente en los sistemas con Mn.

La energía puesta en juego en el sistema de molienda mecánica hace que se reduzca en muy poco tiempo el TDC hasta valores por debajo de 100 nm. Para el sistema M-Fe, la reducción del TDC es ligeramente más lenta que en los otros sistemas por dos motivos principalmente. El primero sería la ausencia de Mn que hace que el sistema de molienda sea dúctil-dúctil en lugar de dúctil-frágil, y el segundo sería la diferente dureza que tienen los polvos prealeados.

En los sistemas base FeCr y FeMo la reducción del TDC alcanza valores en torno a 25 nm. La diferente dureza de estos sistemas, además del mecanismo de molienda dúctil-frágil, favorece que se alcancen valores de TDC menores que en los otros dos casos. El valor del TDC crítico o menor está definido para cada una de los elementos [27, 31], siendo 8 nm para el caso de Fe puro.

Es decir, dentro de la dinámica de la molienda mecánica, además del incremento por el aumento de la cantidad de defectos cristalinos, se genera un endurecimiento por solución sólida que produce una mayor distorsión en la red, y con ello, se facilita la formación de dislocaciones, con lo cual, el refinamiento nanoestructural se favorece.

Dichos cambios microestructurales inducidos por la molienda mecánica son el resultado de una reducción neta de la alta energía interna asociada con el aumento de la concentración de defectos y las intercaras que se generan durante la deformación plástica de las partículas. Los valores típicos de energía, debida a la acumulación de dislocaciones, defectos puntuales y bordes de grano, que se almacenan en metales puros sometidos a molienda mecánica están en torno a 10 kJ/mol, que son lo suficientemente altos como para producir transformaciones de fase a temperatura ambiente [6]. Asimismo, se sabe que la energía almacenada durante el proceso de molienda mecánica es muy superior a la que está asociada a la deformación plástica convencional, y además está altamente influenciada por el tamaño nanométrico de los dominios cristalinos.

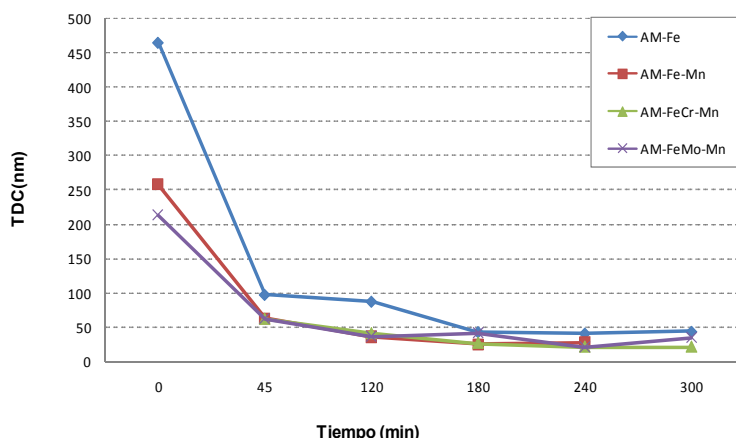


Figura 4.15. Evolución del TDC medio de la fase Fe- α durante la molienda mecánica de los sistemas estudiados

Son varios los trabajos que demuestran que en el caso de Fe nanoestructurado se produce la transición a Fe- γ a temperatura ambiente [10, 32]. Además, mediante diversos cálculos termodinámicos realizados por Meng et al. [32], a partir del cálculo de las energías libres de Gibbs de las fases Fe- α y Fe- γ en las intercaras de las cristalitas nanoestructuradas, vieron que la transición $\gamma \rightarrow \alpha$ podía ser eliminada ya que la fase Fe- γ se hace estable a 25°C cuando el tamaño de dominio cristalino se reduce hasta 50 nm.

Aunque en condiciones de equilibrio la fase Fe- γ no es estable a temperatura ambiente, se ha demostrado que se puede estabilizar mediante el proceso de molienda mecánica. Este resultado está en concordancia con resultados ya publicados [33], que informan sobre el desarrollo y la estabilización de fases metaestables durante procesos de molienda de alta energía, ya sea como soluciones sólidas, transformaciones alotrópicas o mediante sistemas de compuestos intermetálicos. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas fases metaestables está ligado a la formación dominios cristalinos nanoestructurados. Aparentemente, el proceso de molienda mecánica hace aumentar la energía libre de Gibbs de la fase estable, en este caso Fe- α , mediante la creación de defectos (dislocaciones, vacantes y bordes de grano). Por este motivo, las fases metaestables se pueden formar ya que su energía libre de Gibbs alcanza valores mínimos que están por debajo de los valores predichos por los diagramas de fase. Es decir, al aumentar la concentración de los defectos de red se aumentan los puntos de nucleación de la fase austenita, y por tanto, se facilita la transición desde la fase ferrítica.

El alto carácter frágil del Mn hace que disminuya el TDC de manera drástica en los primeros minutos de molienda, tal y como se observa en la Figura 4.16. Además, independientemente del sistema estudiado la estabilización del TDC se produce en torno a 20 nm.

El cambio continuo de los átomos de posiciones atómicas de equilibrio a otras que no lo son, introduce en el sistema un gran número de tensiones internas que producen el endurecimiento del material, denominadas microdeformaciones $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$.

A la vista de los resultados (Figura 4.17) se observa que la tendencia creciente que siguen las microdeformaciones con el transcurso de la molienda en los sistemas base Fe es muy similar. A medida que se incrementa el tiempo de molienda, las microdeformaciones aumentan, debido a que este parámetro es función de la energía de impacto sufrida por los polvos metálicos durante la molienda.

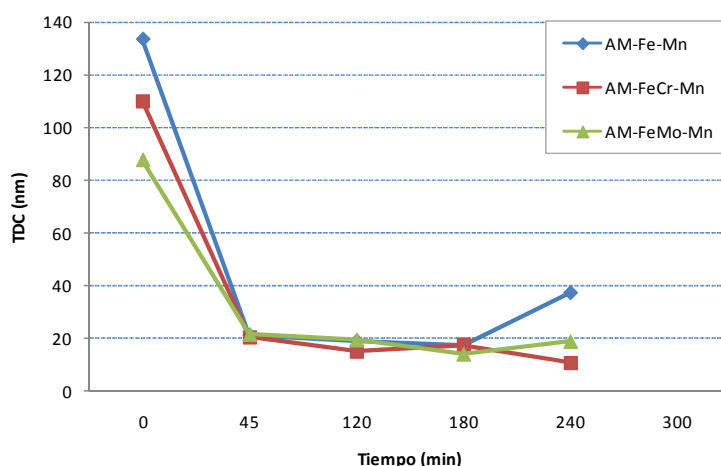


Figura 4.16. Evolución del TDC medio de la fase Mn- α durante la molienda mecánica de los sistemas estudiados

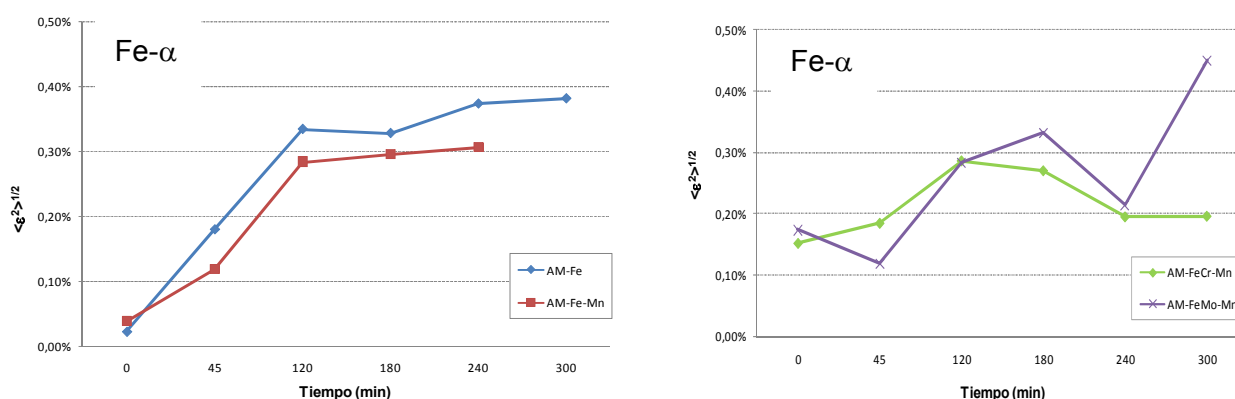


Figura 4.17. Evolución de la microdeformación $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ de la fase Fe- α con el tiempo de molienda

Por otro lado, parece que la tendencia creciente llega a estabilizarse en torno a 0.40% en el sistema M-Fe y en 0.30% para el sistema AM-Fe-Mn. El límite superior de las microdeformaciones se alcanza relativamente pronto, si se comparan estos datos con los resultados obtenidos en otros trabajos [5, 6, 24, 34, 35], en los que el límite no se alcanza hasta al menos pasadas 8 horas de molienda.

Como se ha dicho, la tendencia creciente de las microdeformaciones observada en los sistemas base Fe es muy similar pero su origen es ligeramente diferente. En el caso de la molienda del sistema de referencia Fe, las tensiones internas que se producen a lo largo de la molienda sólo tienen su origen en la alta deformación plástica que se produce en el material.

Por el contrario, en el caso de la aleación mecánica del sistema AM-Fe-Mn, además de la alta deformación plástica que sufren las partículas de Fe, se está generando una solución sólida Fe-Mn. El Mn, al tener diferente radio atómico que el Fe, cuando entre en solución sólida con éste de manera sustitucional, distorsionará la red. No obstante, a la vista de los resultados mostrados en la Figura 4.17 no parece que haya un aporte extra a la microdeformación propia de la deformación plástica de las partículas de Fe, sino que al moler el sistema AM-Fe-Mn se reducen ligeramente los valores de las microdeformaciones, aunque se mantiene una misma tendencia del proceso global.

La evolución de la microdeformación de la fase Fe- α en los sistemas prealeados varía ligeramente con respecto al caso anterior. En este caso la tendencia creciente se establece hasta aproximadamente 180 minutos para seguidamente apreciarse una pequeña disminución. Esta disminución está perfectamente de acuerdo con los resultados obtenidos previamente por Lucks et. al. [36] que abordaron el estudio de obtención de aleaciones mediante aleación mecánica.

Este comportamiento puede asociarse a dos fenómenos: por una parte, las dislocaciones, en materiales altamente deformados pueden reorganizarse en configuraciones en las que son aniquiladas, disminuyendo con ello la microdeformación global y, por otra parte, la ocurrencia de fenómenos de recrystalización dinámica, ya que los polvos al deformarse plásticamente en una gran cantidad, promueven un descenso de la temperatura de recrystalización de la fase austenita, que sumado con el incremento de la temperatura de la vasija de molienda, permite procesos de ablandamiento y endurecimientos continuos.

Otro factor experimental que permite validar la incorporación de soluto (Mn) en solución sólida está relacionado con la variación del parámetro de red a . En el caso estudiado todas las fases presentes tienen estructura cúbica, y radios atómicos similares, por lo que se favorece la formación de solución sólida. La distorsión de la red será resultado de los defectos que se producen por la alta deformación plástica y de los átomos de Mn que se introducen en la red de Fe.

El crecimiento del parámetro de red de la fase Fe- α (Figura 4.18) se puede atribuir, además del aumento de la concentración de defectos, al hecho de que el Mn está introduciéndose en la red, distorsionando ésta, ya que al tener un radio atómico ligeramente superior que el Fe (radios atómicos calculados 1.26 y 1.35Å para el Fe y Mn respectivamente), y empezar a ocupar posiciones de la red de éste, produce la dilatación de la red [5].

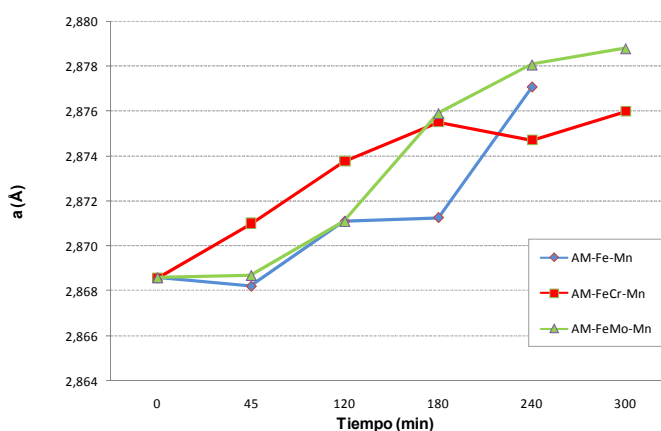


Figura 4.18. Evolución del parámetro de red a con el tiempo de molienda de las fases Fe- α .

4.2. Estudio del endurecimiento de las partículas con la molienda mecánica.

La acritud final de las aleaciones maestras procesadas tendrá fundamentalmente dos contribuciones: la distorsión de la red inducida por la deformación plástica, y la distorsión generada por la formación de la solución sólida.

Ambos fenómenos determinarán el comportamiento posterior de las aleaciones maestras una vez incorporada a los aceros de baja aleación. Para distinguir y cuantificar cada uno se utiliza la técnica de nanoindentación tanto sobre el polvo después del proceso de molienda, como después de realizar un recocido que asegure su recrystalización.

4.2.1 Estado bruto de molienda

En este caso se estudiaron dos aleaciones maestras, en concreto del sistema AM-FeMo-Mn, obtenidas tras 45 y 240 minutos de molienda respectivamente.

En la Figura 4.19 se recogen los mapas de dureza y de módulo de elasticidad para el caso de la aleación maestra obtenida tras 45 minutos de molienda calculados a partir de las indentaciones realizadas en la zona recuadrada. Claramente se observa como los puntos máximos de dureza se encuentran en las partículas de aleación maestra. De hecho, se ha producido un aumento de dureza de 3 a 6 GPa, es decir, que el endurecimiento en este caso supone que la dureza doble su valor. En este caso, cuando el Mn aún no ha iniciado la formación de solución sólida con el Fe, las partículas de aleación maestra tienen propiedades muy heterogéneas. Por este motivo la medida del módulo de elasticidad no es concluyente, es decir, la heterogeneidad de la muestra hace que se estén midiendo lo módulos de dos especies diferentes, por un lado Fe deformado, y por otro Mn fracturado.

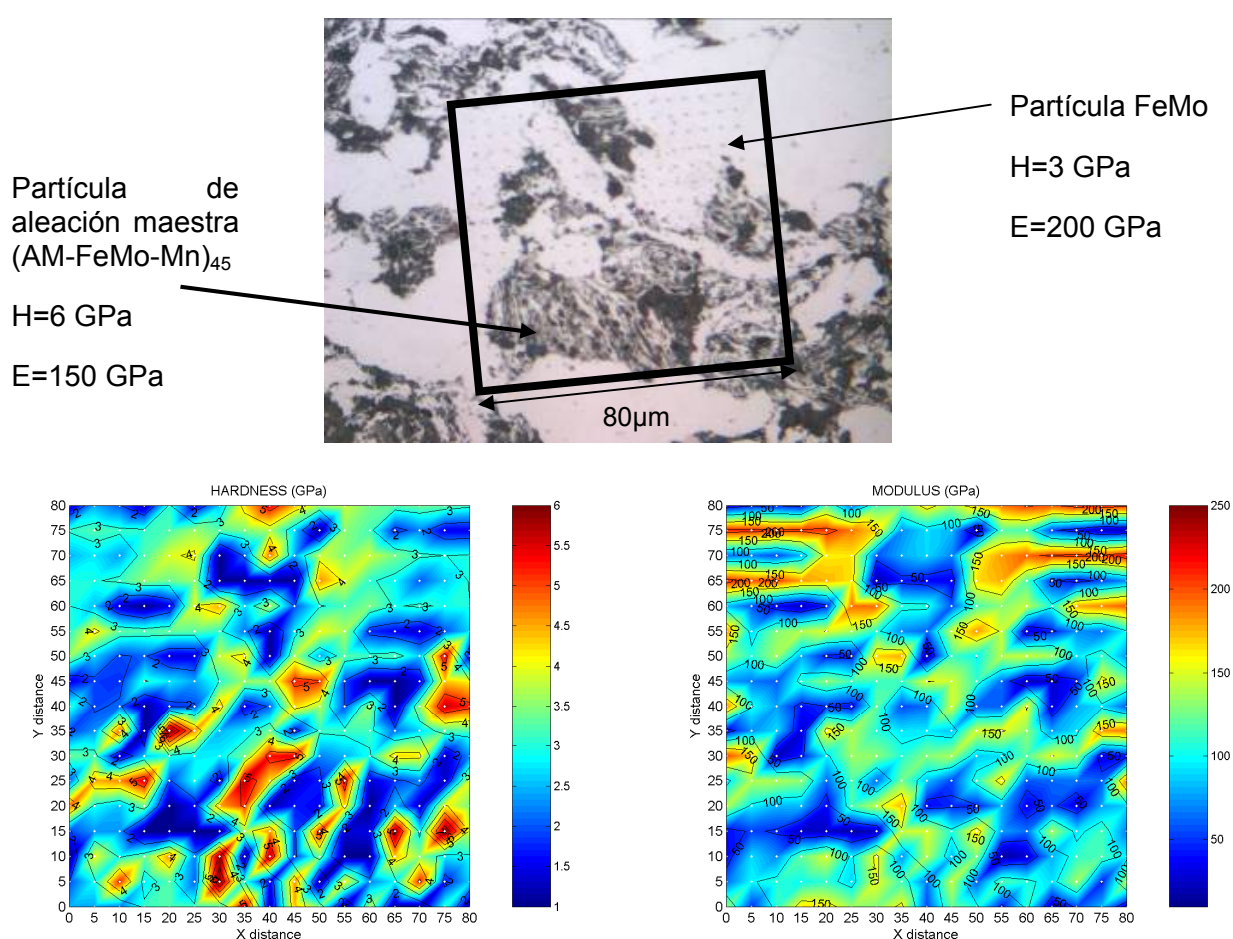


Figura 4.19. Abajo, mapas de dureza y de módulo de elasticidad para el sistema AM-FeMo-Mn molido durante 45 minutos. Arriba, localización de la matriz 17x17 de nanoindentaciones. Los valores mostrados se corresponden con los valores medios de cada una de las especies.

No obstante, los valores de módulo distan mucho de los teóricos para ambas especies (210 y 198 GPa para el Fe y Mn respectivamente [37]).

La técnica de nanoindentación empleada basa sus cálculos de módulo y dureza en el modelo de Oliver y Pharr [38], es decir que no consideran el caso que se produzcan fenómenos de apilamiento (*pile-up*) o de hundimiento (*sink-in*) (Anexo II). Cuando se producen fenómenos de apilamiento o hundimiento el área aparente, el área que emplea el método de Oliver y Pharr,

difiere del área de contacto real entre la punta y la superficie. Esta podría ser la razón por la cual los valores de módulo no se corresponden con los esperados. No obstante, las partículas que se están analizando, aunque están endurecidas por deformación, aún mantienen cierta plasticidad con lo que los fenómenos de apilamiento no están favorecidos [39].

Por otra parte, la medida del módulo elástico, también depende de la relación de la profundidad de la huella con el volumen de material. La elevada heterogeneidad física – partículas conformadas en sustratos – y química del sistema (AM-FeMo-Mn)₄₅, hace inherente la desviación en el valor del módulo. Por ejemplo, en el estudio de películas delgadas mediante esta técnica, se recomienda que el ratio de la profundidad de penetración y espesor de película sea de 1:10 para minimizar los errores de medida. Incluso, otros autores, han verificado que dependiendo del sustrato, ratios de 1:100 podrían tener asociados también altas desviaciones. En el caso estudiado, no se puede asegurar el ratio existente en la zona de realización de las huellas de indentación, puesto que se podrían estar realizando justo sobre un poro, o una intercara.

Las probetas que se analizaron estaban en estado verde, es decir, que la densidad relativa está alrededor de 85%. Esto influirá de manera muy importante en la medida del módulo de Young ya que, si existe un volumen de porosidad importante en los alrededores de la zona de estudio, el espesor efectivo de la muestra puede pasar de los milímetros a los micrómetros.

Como se vio en los estudios anteriores, aumentando el tiempo de molienda las partículas de aleación maestra aumentan su homogeneidad microestructural, ya que se tienen partículas formadas por una solución sólida Fe-Mn. Es decir, las partículas son más homogéneas desde el punto de vista tanto de la composición como de la morfología ya que no están formadas por estratos, siendo continuas y con forma aproximadamente equiaxial.

Esta mayor homogeneidad se refleja en los mapas de propiedades mecánicas realizados en una muestra de AM-FeMo-Mn molida durante 240 minutos mostrados en la Figura 4.20.

En este caso la partícula de aleación maestra tiene una dureza tres veces mayor que el Fe original, alcanzando zonas en torno a 9 GPa. Además, la distribución de la dureza es muy homogénea dentro de la partícula. En este estadio, la partícula está formada prácticamente en todo su volumen por una solución sólida Fe-Mn, está muy deformada plásticamente, tiene un tamaño de dominio cristalino muy pequeño y con microdeformaciones moderadas (0.4%), de ahí que el endurecimiento que experimenta sea elevado.

De nuevo, los valores de módulo elástico están influenciados por la porosidad circundante, dando valores más bajos que los esperados. Sin embargo, considerado el alto grado de endurecimiento que tienen las partículas de esta aleación maestra, es necesario comprobar si se han producido fenómenos de apilamiento [39], ya que los valores tanto de dureza como de módulo se verán afectados.

Con el fin de cuantificar el posible apilamiento que haya podido ocurrir, se realizaron barridos con el microscopio de fuerza atómica AFM sobre dos huellas de la partícula de aleación maestra FeMo_{AM240} mostrada en la Figura 4.20.

Parte del área barrida se muestra en la Figura 4.21. En esta imagen en tres dimensiones, bordeando el perímetro exterior de las huellas, se detecta una pequeña elevación o cresta. Para comprobar que realmente se trata del fenómeno de apilamiento, se midieron los perfiles de las secciones coincidentes con las medianas de los triángulos que conforman las huellas. Dichos perfiles, mostrados en la Figura 4.22a, evidencian la existencia del fenómeno de apilamiento, ya que se observa una ligera perturbación de la topografía de la huella en los límites de la misma.

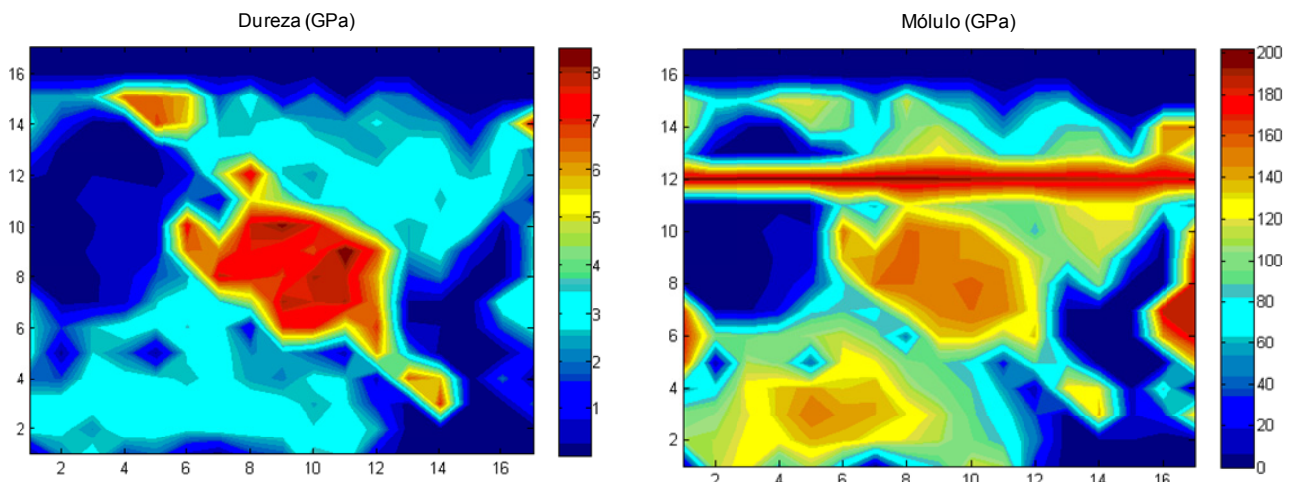
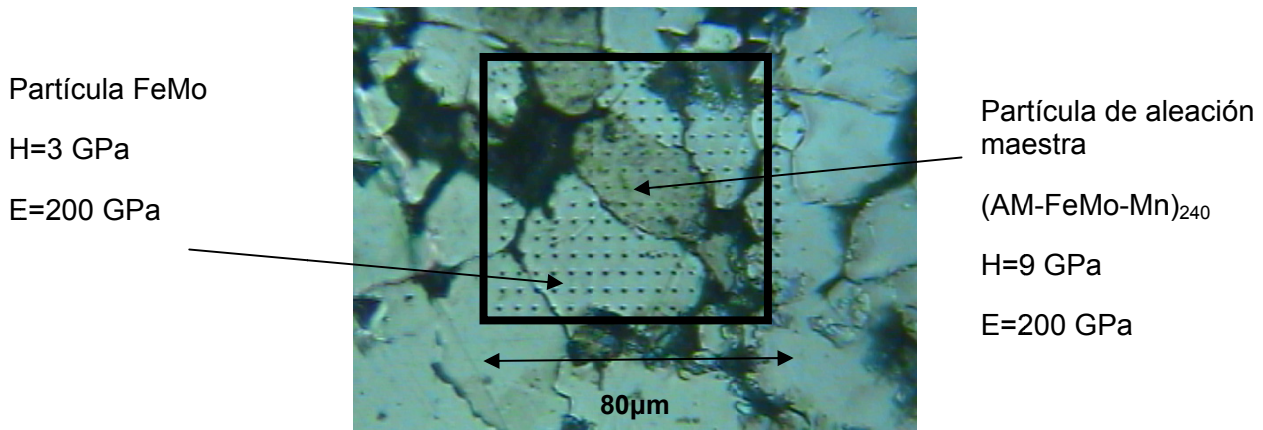


Figura 4.20. Abajo, mapas de dureza y de módulo de elasticidad para el sistema AM-FeMo-Mn molido durante 240 minutos. Arriba, localización de la matriz 17x17 de nanoindentaciones.

A la hora de cuantificar el apilamiento es necesario saber cuál ha sido el área real de contacto (A_c) entre la punta de indentación y la superficie de la muestra. Para ello, mediante análisis de imagen, se calcula el área proyectada de cada una de las huellas, tal y como se muestra en la Figura 4.22b.

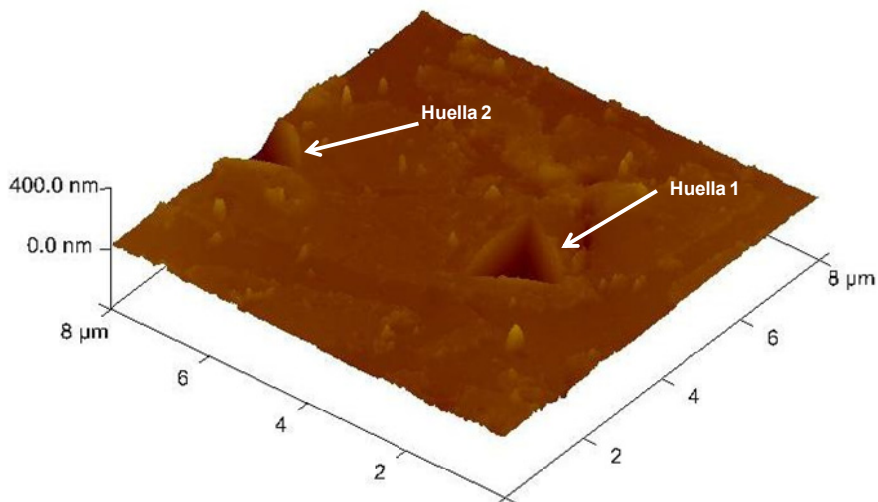


Figura 4.21. Topografía de las huellas seleccionadas de la aleación maestra del sistema AM-FeMo-Mn (240 minutos) obtenida con AFM en modo tapping

Con este valor es posible calcular el apilamiento según la eq. 4. 1

$$\text{eq. 4. 1} \quad C_{real} = \sqrt{\frac{A_c}{A_{ap}}}$$

donde A_{ap} es el área aparente que coincide con el área proyectada en el caso en el que no existan fenómenos ni de apilamiento ni de *sink-in*, y se puede calcular mediante la eq. 4. 2 para el caso de $h = h_{max}$, es decir, a profundidad máxima.

$$\text{eq. 4. 2} \quad A(h) = 23.3393 \cdot h^2 + 329.711 \cdot h - 1275.753 \cdot h^{1/2} + 469.076 \cdot h^{1/3} + 1046.65 \cdot h^{1/4}$$

donde h es la profundidad en cada instante de la indentación y las constantes son propias de la calibración de la punta Berkovich empleada para el estudio. Quedando para cada una de las huellas estudiadas los siguientes valores:

$$A_{ap-1} = 1396648 \text{ nm}^2$$

$$A_{ap-2} = 1361391 \text{ nm}^2$$

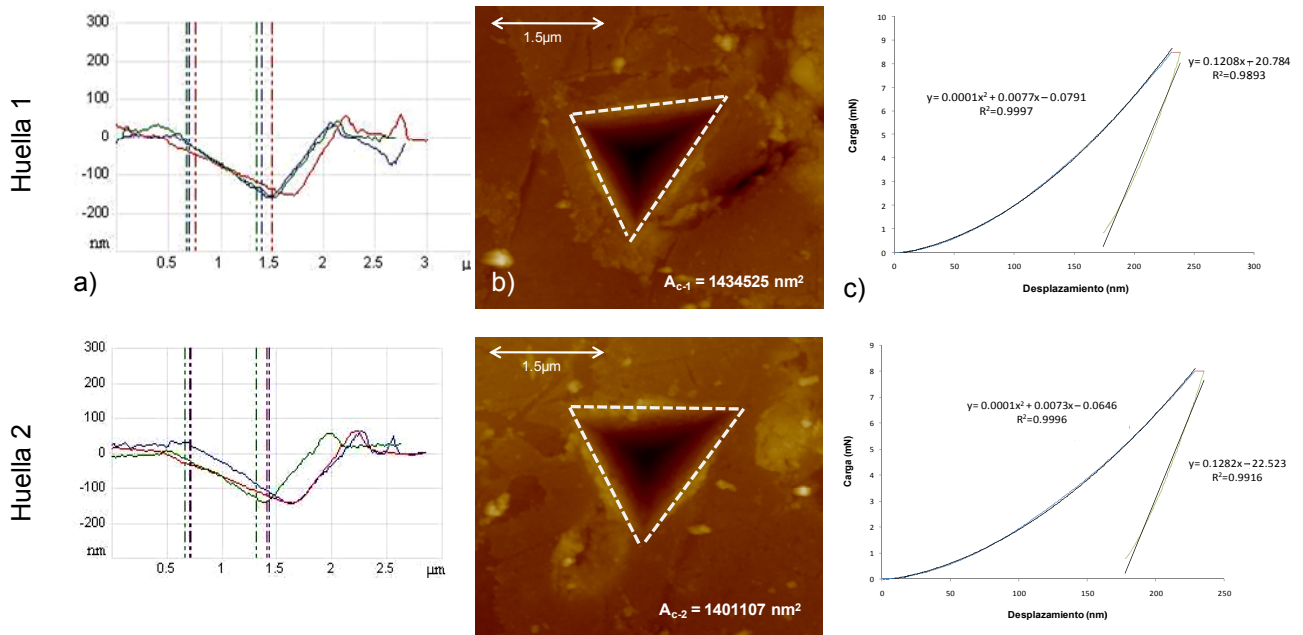


Figura 4.22. a) Perfiles de altura en las tres medianas del triángulo, b) Análisis de imagen para calcular el área de contacto real entre punta-material, c) Curvas Carga-desplazamiento de la punta

Para poder comparar los resultados obtenidos con el modelo de Oliver y Pharr sólo faltaría por calcular el cociente W_{el}/W_{pl} para cada una de las huellas. Dicho parámetro se calcula fácilmente a partir de las curvas carga-descarga de cada indentación mostradas en la Figura 4.22c. Mediante el método de la *Integral de Riemann* se pueden calcular el área bajo la curva de la carga como de la descarga, obteniendo W_{pl} y W_{el} respectivamente. Por lo tanto, los ratios de energía para cada una de las huellas estudiadas serán:

$$(W_{el}/W_{pl})_1 = 0.50$$

$$(W_{el}/W_{pl})_2 = 0.44$$

Por lo tanto, si comparamos los valores obtenidos experimentalmente con los estipulados por Oliver y Pharr [38] que se muestran en la Figura 4.23, se obtiene, que para los valores de los ratios energéticos el parámetro C debería ser $C_{O-P \text{ Huella } 1} = 0.89$ y $C_{O-P \text{ Huella } 2} = 0.87$. La discrepancia en los valores del parámetro C viene de la existencia de fenómenos de apilamiento que no contempla el modelo de Oliver y Pharr.

Como se ha visto, la existencia de este fenómeno va a modificar ligeramente el área de contacto entre la punta del indentador y la superficie del material, por lo que es necesario corregir los valores de dureza y de módulo elástico previamente obtenidos.

Para llevar a cabo dicha corrección basta considerar cómo se han definidos los parámetros de apilamiento, tanto el real C_{real} como el contemplado por Oliver y Pharr, C_{O-P} .

El parámetro C_{real} es la raíz del cociente entre el área de contacto y el área aparente a profundidad máxima, tal y como se ha expresado en la eq. 4. 1. De un modo equivalente se define el parámetro C_{O-P} como la raíz del cociente entre el área de contacto estimada por el modelo de Oliver y Pharr A_c^{O-P} y el área aparente A_{ap} , tal y como se muestra en eq. 4. 3,

$$\text{eq. 4. 3} \quad C_{O-P} = \sqrt{\frac{A_c^{O-P}}{A_{ap}}}$$

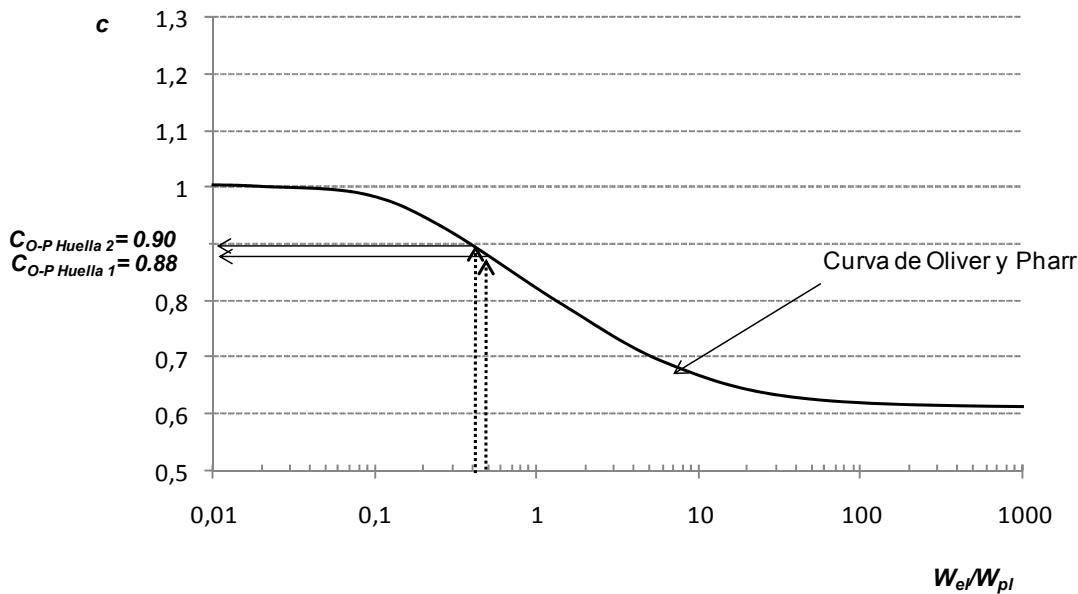


Figura 4.23.Comparación de los valores experimentales con los estipulados por Oliver y Pharr [38].

Por lo tanto, el factor de corrección γ se define como:

$$\text{eq. 4. 4} \quad \gamma = \left(\frac{C_{O-P}}{C_{real}} \right)^2$$

El parámetro γ es proporcional al cociente entre áreas mientras que la dureza es inversamente proporcional al área y el módulo de elasticidad es inversamente proporcional a la raíz del área. Es decir, que los valores corregidos de H y E quedarían de la siguiente manera:

$$\text{eq. 4. 5} \quad H_{real} = \gamma \cdot H_{O-P}$$

$$\text{eq. 4. 6} \quad E_{real} = \sqrt{\gamma} \cdot E_{O-P}$$

donde H_{O-P} y E_{O-P} son los valores tanto de dureza como de módulo calculados directamente por el nanoindentador siguiendo el modelo de Oliver y Pharr y representados en los mapas de la Figura 4.20 y H_{real} y E_{real} son los valores corregidos teniendo en cuenta el apilamiento producido durante la indentación.

La Tabla 4.3 recopila las variables utilizadas para el cálculo del factor de corrección γ teniendo en cuenta dos huellas de la partícula de aleación maestra FeMo_{AM240}. A tenor de estos resultados, se puede ver que los valores obtenidos con ambas huellas son muy similares, con lo que para realizar la corrección se tendrá en cuenta un valor medio de los factores de corrección, es decir $\gamma_m = 0.79$.

Por lo tanto, la dureza real será aproximadamente 20% menor a la medida experimentalmente, y el módulo de elasticidad real será 10% menor al medido a través del método de Oliver y Pharr. Con lo que, considerando los valores medios de ambas propiedades correspondientes a la partícula de FeMo_{AM240}, se concluye que la $H_{real-medio}$ es 6.5 GPa y el $E_{real-medio}$ es 160 GPa

Tabla 4.3 Resumen de parámetros empleados para la corrección de los resultados experimentales del modelo de Oliver y Pharr

	W_{el}/W_{pl}	$A_{ap} \cdot (nm^2)$	$A_c (nm^2)$	C_{real}	C_{O-P}	γ
Huella 1	0.50	1396648	1434515	1.01	0.89	0.78
Huella 2	0.44	1361391	1401107	1.01	0.90	0.80

La corrección de los resultados obtenidos experimentalmente a partir de las nanoindentaciones del sistema (AM-FeMo-Mn)₄₅ no se ha llevado a cabo debido a la heterogeneidad que presentan las partículas de dicha aleación maestra. La morfología como secuencia de estratos hace que, además de los fenómenos de apilamiento y hundimiento, sean dichos estratos y la presencia de poros, los que influyan también en la medida de las propiedades mecánicas. Dicha influencia, por otra parte, no se puede cuantificar.

4.2.2. Estabilidad térmica de las aleaciones maestras

La caracterización de las aleaciones maestras sometidas al tratamiento térmico de recocido en H₂ sigue los mismos pasos que en el caso anterior. De cada sistema de aleación se escogieron dos tiempos de molienda, 45 y 240 minutos.

Durante el tratamiento de recocido, al aumentar la temperatura se van a favorecer los mecanismos de transporte de masa. El movimiento atómico va a suponer que los átomos que están ocupando posiciones fuera del equilibrio termodinámico adopten otros estados energéticos más favorables.

En la Figura 4.24 se muestran los máximos de difracción experimentales de los sistemas recocidos de aleaciones maestras obtenidas tras 45 minutos de molienda. En todos los casos la fase predominante es la austenita (Fe- γ), existiendo una fase secundaria, MnO. Durante el tratamiento térmico, al favorecer el movimiento de los átomos, se va a formar la fase más estable para cada sistema en concreto. Es decir, el Mn tiene un carácter ampliamente gammágeno, con lo que estabiliza esta fase. En las aleaciones maestras obtenidas tras tiempos cortos de molienda, aún no se ha producido la transición Fe- $\alpha \rightarrow$ Fe- γ , pero al aumentar la energía del sistema con el recocido, la activación térmica supone, a nivel estructural, una disminución en la concentración de defectos, así como un crecimiento de los dominios cristalinos. Por tanto, la conjunción de ambas fuerzas hace que las partículas de aleación maestra recrystalicen en Fe- γ .

En este caso, los picos de difracción aparecen con intensidades relativamente altas, aunque mantienen cierta anchura, debido a que la distorsión de red en este caso es mayor.

En los sistemas de aleaciones maestras obtenidas tras 240 minutos de molienda (Figura 4.25), al estar con un nivel de deformación superior, la temperatura de recrystalización será más baja, con lo cual, tras el tratamiento térmico se obtendrá mayor cristalinidad y habrá experimentado mayor crecimiento de grano. De este modo, tras el tratamiento térmico será posible calcular de una forma más precisa el parámetro de red de la austenita.

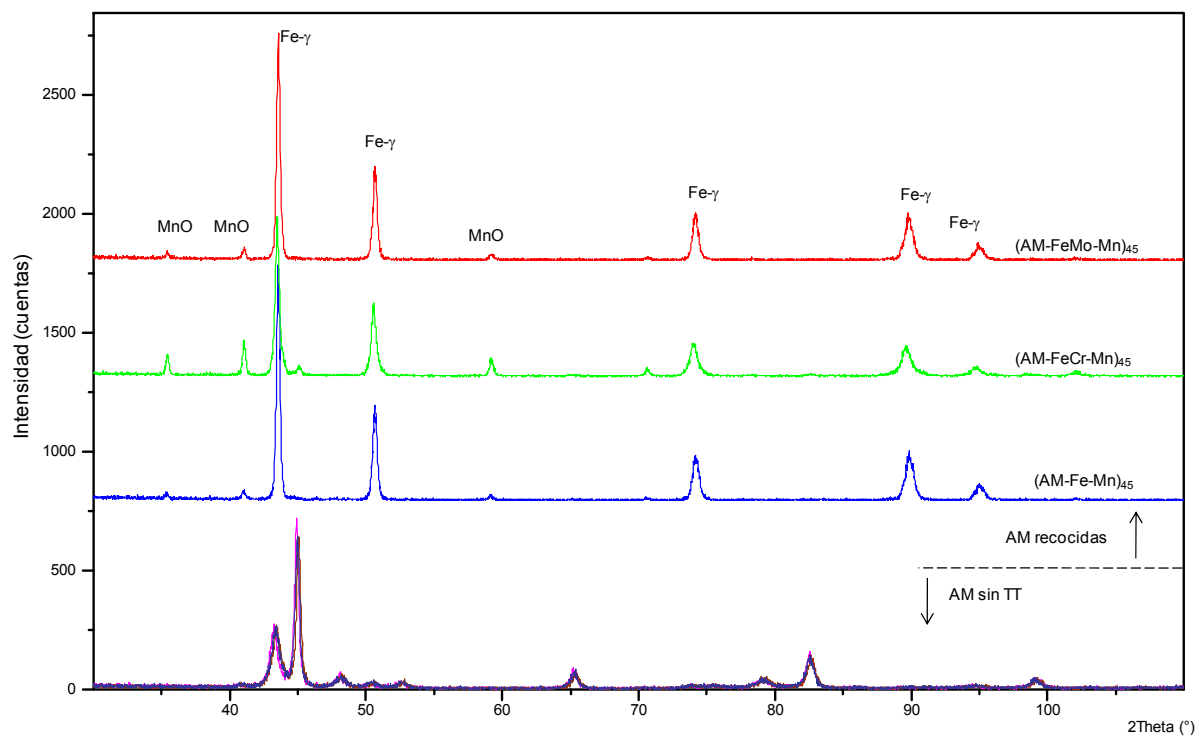


Figura 4.24. Máximos de difracción tras el tratamiento térmico de recocido de las aleaciones maestras obtenidas tras 45 minutos de molienda de los sistemas AM-Fe-Mn, AM-FeCr-Mn y AM-FeMo-Mn .

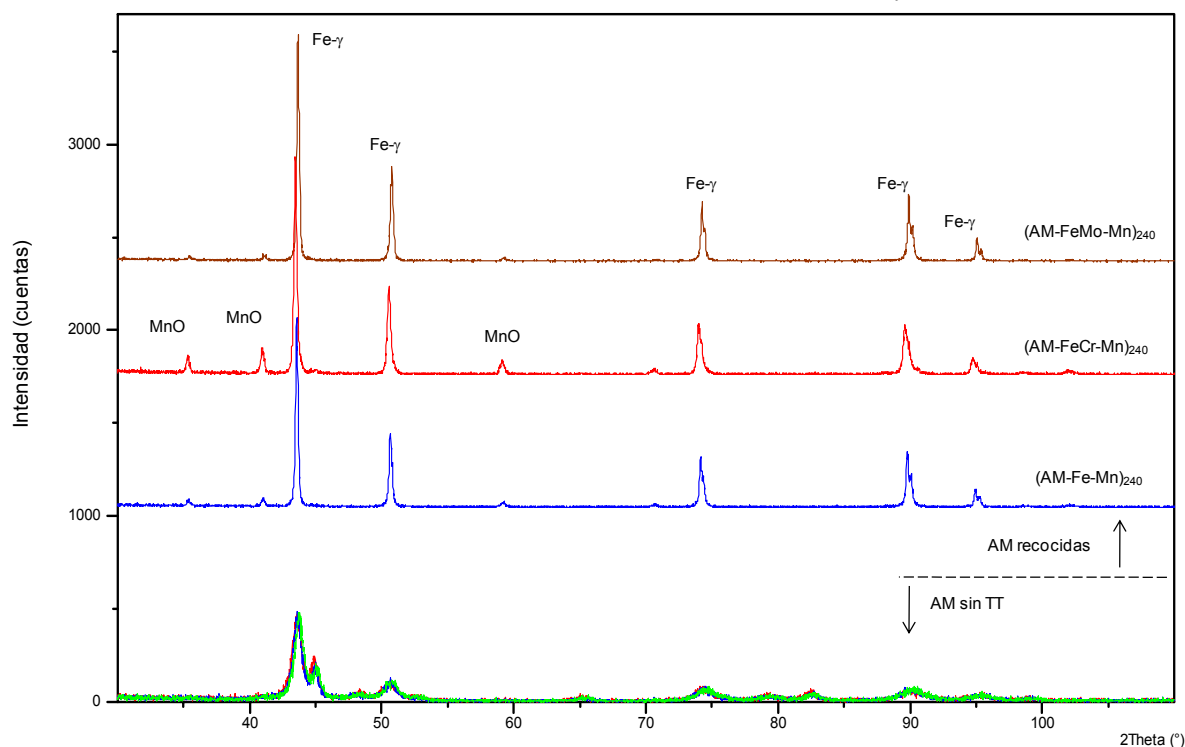


Figura 4.25. Máximos de difracción tras el tratamiento térmico de recocido de las aleaciones maestras obtenidas tras 240 minutos de molienda de los sistemas AM-Fe-Mn , AM-FeCr-Mn y AM-FeMo-Mn

Los parámetros estructurales calculados a partir de los difractogramas, confirman la relajación de la red, el crecimiento del TDC y la homogeneización en la composición de cada aleación maestra, eliminando la contribución al endurecimiento de la deformación plástica (Figura 4.26). Por ello, es de esperar que se produzca una disminución en las propiedades mecánicas, dureza y módulo de Young.

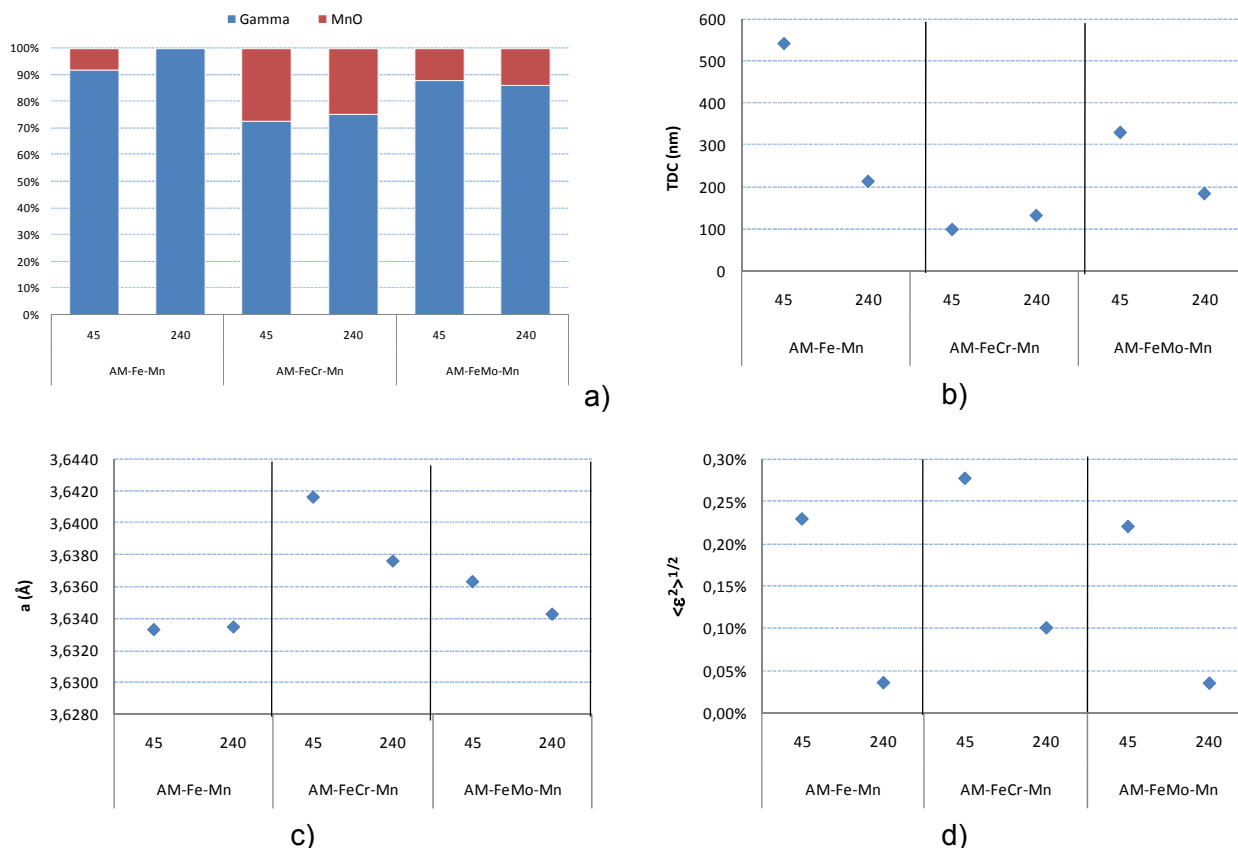


Figura 4.26 a) Estimación del porcentaje presente de cada una de las fases en las aleaciones maestras tratadas térmicamente, b) Tamaño de dominio cristalino, c) parámetro de red a y d) microdeformaciones de las aleaciones maestras tratadas térmicamente.

En la Figura 4.27, se observa que el endurecimiento de las partículas de aleación maestra no se ha eliminado, sino que muestran durezas ligeramente superiores al polvo base pero inferiores a la dureza previa al tratamiento térmico, fruto del endurecimiento por la formación de solución sólida. La dureza se reduce en un 25% con el tratamiento térmico, pasando de 6.5 GPa a 4.5 GPa.

Al someter a temperaturas de 900°C se ha favorecido la formación de la solución sólida Fe-Mn, y por tanto la transformación de fase $\text{Fe-}\alpha \rightarrow \text{Fe-}\gamma$. Es decir, se ha obtenido una aleación maestra perfectamente aleada y con dureza alta. No obstante, los valores de módulo elástico son relativamente bajos, en torno a 100 GPa. Como se ha dicho con anterioridad, sobre esta propiedad influye de manera importante la porosidad. Estudiando las curvas de módulo para huellas concretas en la Figura 4.28, dentro de la partícula de aleación maestra, se puede percibir perfectamente el efecto de la porosidad sobre las propiedades elásticas. La heterogeneidad u homogeneidad de la zona medida se puede poner de manifiesto considerando la tendencia del módulo de Young a lo largo del recorrido de la indentación.

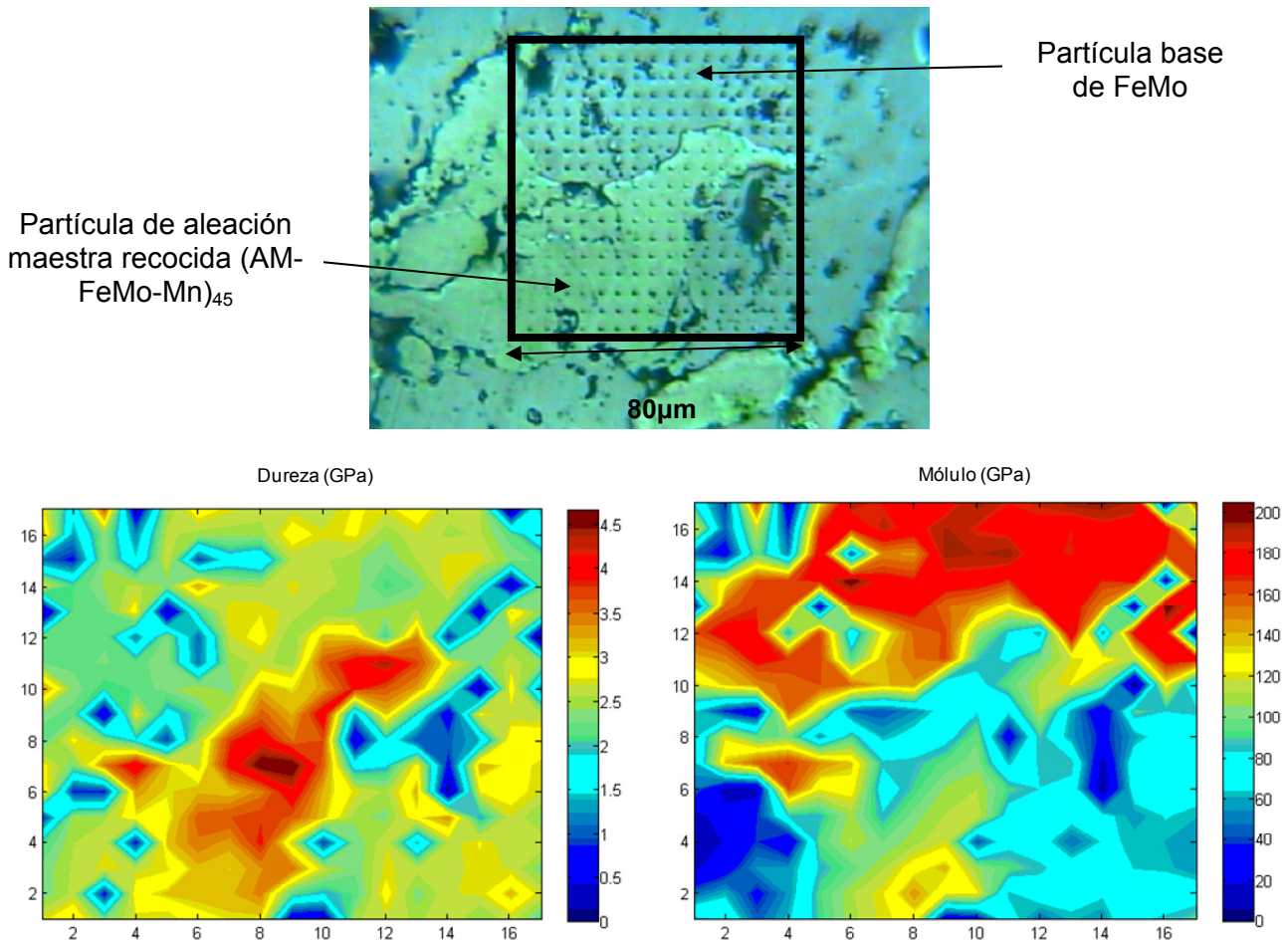


Figura 4.27. Abajo, mapas de dureza y de módulo de elasticidad para el sistema (AM-FeMo-Mn)₄₅ tras el tratamiento térmico de recocido. Arriba, localización de la matriz 17x17 de nanoindentaciones

Se observa que, en las huellas pertenecientes a la partícula de aleación maestra, el módulo tiene una tendencia decreciente a partir de una cierta profundidad. Esta pérdida de rigidez se debe principalmente a la porosidad, pero no sólo a la propia de la muestra en verde, sino también a la presente en la partícula.

El efecto sobre el módulo de la porosidad presente en las partículas de aleación maestra se corrobora con la estabilidad de las curvas de módulo obtenidas en la partícula base de FeMo (Figura 4.28). Estas partículas al ser atomizadas en agua y no haber sufrido ningún tipo de tratamiento ni procesado, no contienen porosidad interna, y de hecho, no muestran una tendencia decreciente de las propiedades elásticas con el desplazamiento de la punta. De ahí que se concluya que el efecto de la porosidad interna de las partículas es mayor que el que pueda tener la porosidad global de la muestra sometida a estudio.

Tanto el aumento del TDC como la eliminación de microdeformaciones hacen que el endurecimiento previamente inducido sobre las partículas de aleación maestra (AM-FeMo-Mn)₂₄₀ se reduzca casi en un 40% tras el recocido, tal y como se extrae de los mapas de dureza mostrados en la Figura 4.29.

Por tanto, se puede decir que de las dos contribuciones al endurecimiento proveniente del proceso de aleación mecánica, deformación plástica y formación de solución sólida, la contribución de cada sería 40 y 60% respectivamente.

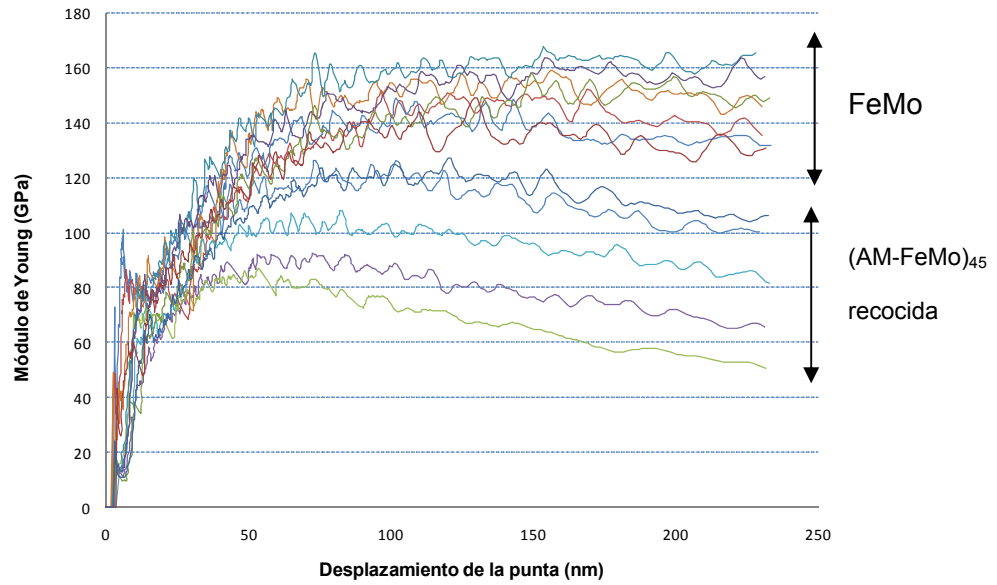


Figura 4.28. Curvas Módulo de elasticidad-desplazamiento de la punta de huellas seleccionadas del sistema (AM-FeMo-Mn)₄₅ recocido.

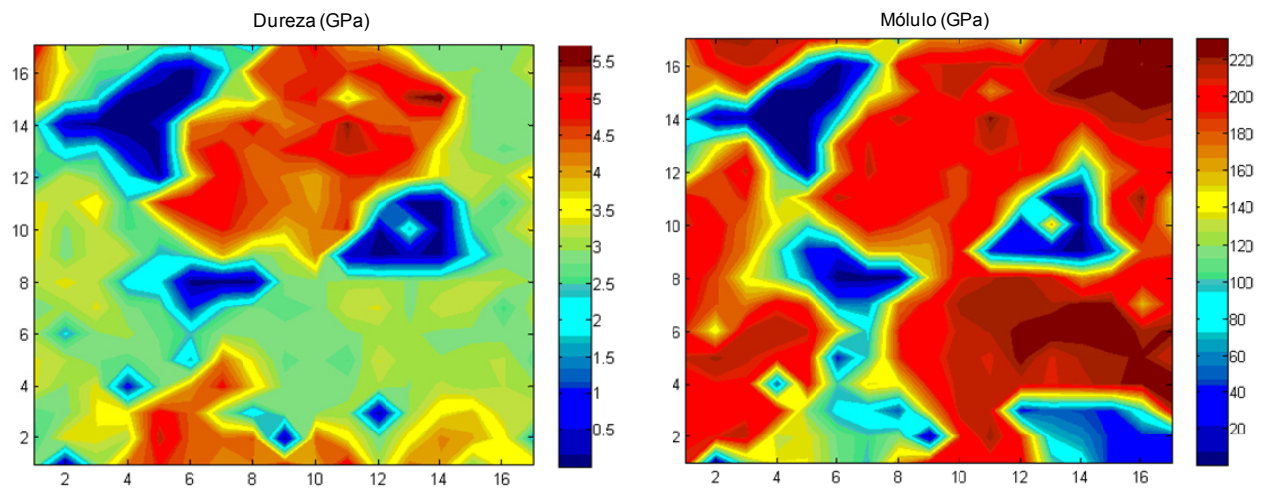
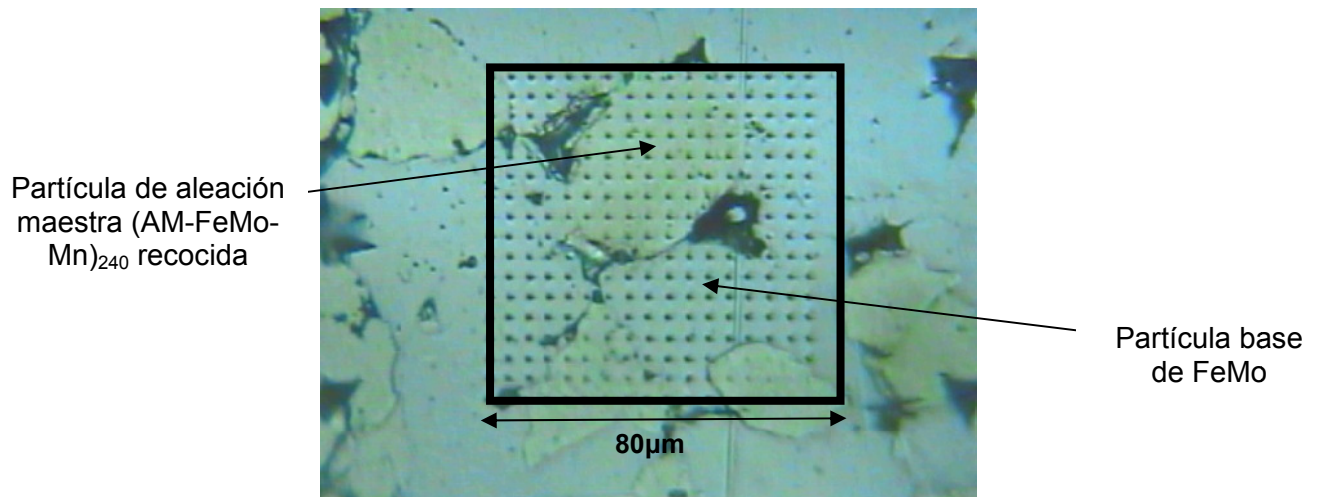


Figura 4.29. Abajo, mapas de dureza y de módulo de elasticidad para el sistema (AM-FeMo-Mn)₂₄₀ tras el tratamiento térmico de recocido. Arriba, localización de la matriz 17x17 de nanoindentaciones

Por otro lado, observando el mapa de módulo, las partículas de aleación maestra (AM-FeMo-Mn)₂₄₀ tras el recocido son muy homogéneas. Los valores de módulo tanto de la partícula de aleación maestra como de la partícula base se encuentran en el mismo rango de valores, y además, son cercanos a los teóricos para este material [40].

Tras 240 minutos de molienda, las partículas de aleación maestra, aunque han sido muy deformadas, cuentan con una alta homogeneidad, tanto composicional como estructural. Este hecho se corrobora con las curvas dinámicas de módulo de elasticidad de la Figura 4.30. Se observa, al contrario que en el caso anterior, como el módulo se mantiene constante durante todo el recorrido de la punta de indentación. Esto quiere decir que la partícula de aleación maestra (AM-FeMo-Mn)₂₄₀ no contendrá prácticamente porosidad interna lo que hace que los efectos negativos de ésta a la hora de medir dinámicamente las propiedades elásticas, no se manifiesten. Además la homogeneidad es muy alta visto el estrecho rango de valores que presenta el módulo tanto en las partículas base como en la partícula de aleación maestra.

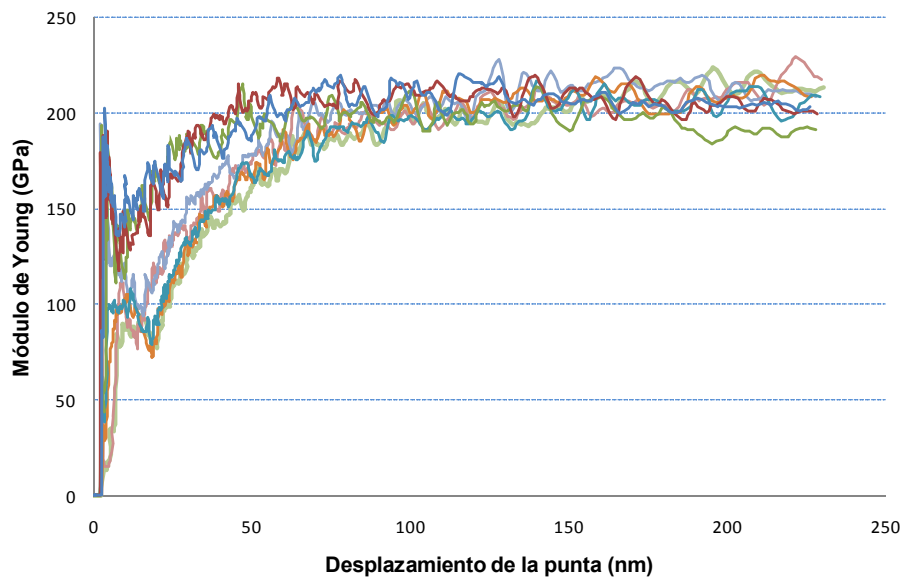


Figura 4.30. Curvas Módulo de elasticidad-desplazamiento de la punta de huellas seleccionadas del sistema (AM-FeMo-Mn)₂₄₀ recocido.

Dado que existe endurecimiento tras el tratamiento térmico, se favorece la formación de apilamiento durante la realización de la huella de indentación [41]. Por este motivo se consideraron una huella de cada sistema para el cálculo del factor de corrección γ (Figura 4.31).

De nuevo, comparando los valores obtenidos experimentalmente con los estipulados por Oliver y Pharr [38] calculados a partir de la curva mostrada en la Figura 4.23, se obtiene, que para los valores de los ratios energéticos de las huellas seleccionadas el parámetro C debería ser $C_{O-P AMFeMo45} = 0.88$ y $C_{O-P AMFeMo240} = 0.95$.

Como se ha visto, la existencia de este fenómeno va a modificar ligeramente el área de contacto entre la punta del indentador y la superficie del material, por lo que es necesario corregir los valores de dureza y de módulo elástico previamente obtenidos.

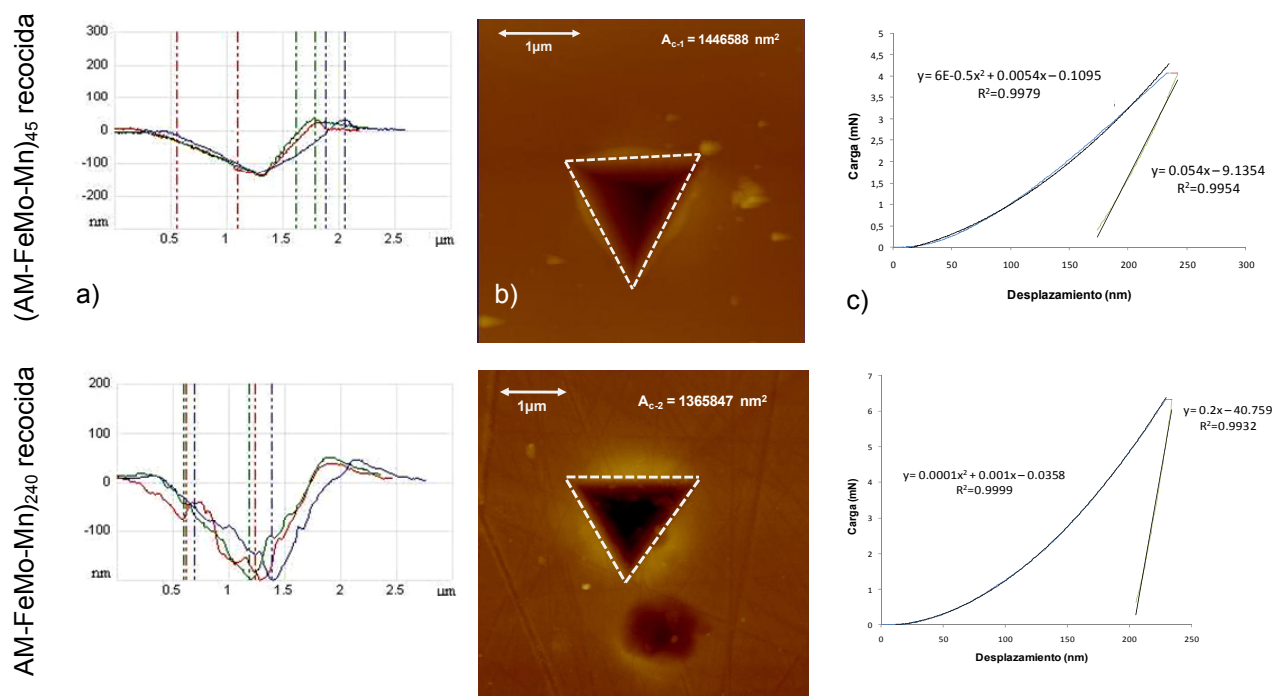


Figura 4.31. a) Perfiles de altura en las tres medianas del triángulo, b) Análisis de imagen para calcular el área de contacto entre punta-material, c) Curvas Carga-desplazamiento de la punta

Aplicando para este caso en concreto el criterio de corrección definido en las eq. 4. 1 – eq. 4. 6, obtenemos los valores de γ recopilados en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resumen de los parámetros empleados para la corrección de los resultados experimentales del modelo de Oliver y Pharr en el estudio del endurecimiento de las aleaciones maestras recocidas

	W_{el}/W_{pl}	$A_{ap} (nm^2)$	$A_c (nm^2)$	C_{real}	C_{O-P}	γ
(AM-FeMo-Mn) ₄₅	0.54	1436987	1446588	1.00	0.88	0.77
(AM-FeMo-Mn) ₂₄₀	0.21	1348113	1365847	1.01	0.95	0.88

Sabiendo que el factor γ es proporcional al cociente entre áreas, la dureza es por tanto inversamente proporcional al área y el módulo de elasticidad es inversamente proporcional a la raíz del área.

En este caso en concreto para el sistema de aleación maestra (AM-FeMo-Mn)₄₅ el módulo será 13% menor al medido mientras que la dureza lo será en torno a 23%. Para el caso de la aleación maestra (AM-FeMo-Mn)₂₄₀ el endurecimiento real tras el tratamiento térmico de recocido será en módulo 7% menor y 12% menor en dureza.

Se observa que existe una mayor discrepancia en los resultados experimentales y corregidos en el sistema de aleación maestra (AM-FeMo-Mn)₄₅, que tiene menores valores de dureza que el sistema recocido (AM-FeMo-Mn)₂₄₀. Pudiera parecer que este resultado sea contradictorio con la teoría del apilamiento, que establece que estos fenómenos se propician en los sistemas que ya están muy endurecidos por deformación. Antes del tratamiento térmico, efectivamente, la aleación maestra obtenida tras 240 minutos de molienda tenía un endurecimiento inducido por la deformación mayor que la obtenida tras 45 minutos. No obstante, durante el recocido, en este

caso se produce relajación restructuración y recristalización con lo que no se recupera toda la deformación plástica que se da durante la molienda.

Finalmente, comparando los valores de dureza de los sistemas de molienda en estado bruto y tras el tratamiento térmico (Tabla 4.5), se puede determinar que la acritud inducida por la aleación mecánica está constituida en un 60% por la formación de solución sólida y en 40% por la deformación plástica.

Tabla 4.5 Resumen de valores de dureza y módulo elástico obtenidos con el modelo de Oliver y Pharr y los valores corregidos.

Sistema	H (GPa)	E (GPa)	γ	Hreal (GPa)	Ereal (GPa)
(AM-FeMo-Mn) ₄₅	6	150	-	-	-
(AM-FeMo-Mn) ₂₄₀	9	200	0.9	6.5	160
(AM-FeMo-Mn) ₄₅ -Recocido	4.5	100	0.77	3.5	87
(AM-FeMo-Mn) ₂₄₀ -Recocido	5.5	200	0.88	4.9	205

4.3 Conclusiones Parciales

El proceso de molienda mecánica implica que esté en juego una cantidad de energía muy elevada con lo que los procesos de oxidación de los metales tratados se ven favorecidos. Se ha comprobado que, teniendo un buen control tanto de la atmósfera de la vasija de la molienda como del sellado de la misma, se pueden realizar moliendas muy energéticas (ratios bolas:polvo altos y altas velocidades de giro) controlando el contenido en oxígeno. Además, los niveles de oxígeno se han mantenido relativamente bajos (en torno a 0.4%) independientemente del sistema estudiado.

Durante la molienda de dos sistemas con diferente carácter plástico, dúctil-frágil en el caso estudiado, se producen diferentes fenómenos de deformación, fractura y soldadura en frío. Se ha visto como la gran diferencia de este carácter de los polvos de Fe y los de Mn ha favorecido la formación de la solución sólida en tiempos de molienda relativamente cortos. El Fe, muy dúctil, rápidamente se deforma plásticamente atrapando las partículas de Mn, que rápidamente disminuyen su tamaño tras procesos continuos de fractura. Este hecho provoca que en el sistema AM-Fe-Mn se empiece a detectar la presencia de solución sólida tras 120 minutos de molienda. Tal y como se estimó, la formación de la solución sólida Fe-Mn coincide con la formación de la fase Fe- γ , que no es estable a temperatura ambiente, pero que se estabiliza gracias a que el Mn, altamente gammágeno, entra en la red de Fe. En los sistemas de aleaciones maestras AM-FeCr-Mn y AM-FeMo-Mn, al estar basados en polvos de Fe atomizados con más elementos de aleación, el inicio de la formación de la solución sólida se ve retrasado hasta 180 minutos de molienda. La presencia de otros elementos de aleación en la red de Fe dificulta en cierta manera que el Mn entre en la misma de manera sustitucional.

Mediante el estudio de los picos de difracción de las diferentes moliendas se ha demostrado que en todos los casos, tras 300 minutos de molienda, se obtiene una aleación maestra que está compuesta por una solución sólida Fe-Mn. Además, en el sistema AM-Fe-Mn, al final del proceso de molienda se ha obtenido un polvo completamente austenítico, mientras que en los casos basados en FeCr y FeMo, aunque son prácticamente austeníticos, se atisba todavía un pequeño porcentaje de fase Fe- α sin transformar.

Las soluciones sólidas que se obtienen al finalizar el proceso de molienda mecánica, aunque son austeníticas, tienen una red cristalina muy distorsionada. Esta distorsión está provocada en su mayor parte por la gran cantidad de trabajo en frío suministrado durante la molienda, y en menor medida por la incorporación del Mn en la red. El radio atómico del Mn es ligeramente mayor al del Fe con lo que al entrar en solución sólida sustitucional distorsiona la red.

La acritud inducida en las partículas de aleación mecánica tiene dos contribuciones fundamentalmente: la formación de la solución sólida y la deformación plástica.

Se ha visto que, tras sólo 45 minutos de molienda, el endurecimiento de las partículas de aleación maestra aumenta en 150%, y tras 240 minutos llega a aumentar hasta 250%. Se ha demostrado por tanto, que es precisamente durante los primeros estadios del proceso de aleación mecánica cuando se produce el mayor endurecimiento, que va asociado a la reducción del TDC. El tamaño de dominio cristalino disminuyó abruptamente hasta el orden de 50 nm en todos los sistemas tras 45 minutos de molienda.

Mediante el tratamiento térmico de recocido de las aleaciones maestras, se ha podido cuantificar el peso de cada una de las contribuciones a la acritud. Comparando los valores de dureza antes y después del tratamiento térmico, se ha concluido que la acritud debida a la formación de la solución sólida y a la deformación plástica es 60% y 40% respectivamente. Además, se ha visto que se tienen aleaciones maestras completamente austeníticas con un TDC mayor que el de los sistemas de aleación maestra en estado bruto.

Por otro lado, la recrystalización y el crecimiento de grano inducidos por el tratamiento térmico, no ha producido una pérdida de acritud total de las partículas de aleación maestra, sino que se ha mantenido cierto endurecimiento. Es decir, que se ha obtenido un sistema de aleaciones maestra base Fe-Mn con estructura austenítica, cristalina y con dureza alta.

Los valores de dureza y de rigidez obtenidos mediante nanoindentación han sido calculados de acuerdo al modelo propuesto por Oliver y Pharr. Este método no tiene en consideración los fenómenos plásticos de apilamiento ni hundimiento que puedan ocurrir en los alrededores de las huellas de indentación. Por tanto, en caso de que tengan lugar, el área de contacto entre punta y superficie estimada por dicho método difiere del área real. En materiales metálicos endurecidos por deformación dichos fenómenos están favorecidos, por lo que es necesario corregir los valores calculados a partir del modelo de Oliver y Pharr.

Mediante microscopía de fuerza atómica se ha podido establecer la existencia de fenómenos plásticos y con la ayuda de análisis de imagen se ha calculado el área real de contacto. De este modo, se ha podido determinar el parámetro de corrección γ , definido como la relación del área real y la estimada por el método de Oliver y Pharr.

Finalmente, para la validación de sistemas de aleación con **aleaciones maestras se eligieron dos tiempos de molienda, 45 y 240 minutos**. Con la primera se tiene un sistema de aleación maestra con partículas con concentración de defectos además de tener partículas de Mn con disponibilidad alta para sublimar. Por otro lado, tras 240 minutos se tiene una aleación maestra compuesta por partículas altamente deformadas, es decir, con una concentración de defectos muy elevada, en las que el Mn está formando solución sólida con el Fe y por tanto la sublimación será mucho menor. En ambos casos, se persigue la activación de la sinterización con el fin de mejorar la densificación y por tanto las propiedades mecánicas finales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Benjamin, J.S. and T.E. Volin, *Mechanism of mechanical alloying* Metallurgical Transactions, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
2. Benjamin, J.S., *Fundamentals of mechanical alloying* Mechanical Alloying, 1992. **88**: p. 1-17.
3. Ruiz-Navas, E.M., et al., *Mechanical alloying: A method to obtain metallic powders and composite materials*. Revista De Metalurgia, 2000. **36**(4): p. 279-286.
4. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering A, 2003. **342**(1-2): p. 131-143.
5. Moumeni, H., S. Alleg, and J.M. Greneche, *Formation of ball-milled Fe-Mo nanostructured powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **419**(1-2): p. 140-144.
6. Cisneros, M.M., et al., *Processing of nanostructured high nitrogen stainless steel by mechanical alloying*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2005. **36A**(5): p. 1309-1316.
7. Zhu, L.H., Q.W. Huang, and H.F. Zhao, *Effect of nickel content and milling parameters on martensitic transformation of Fe-Ni during mechanical alloying*. Scripta Materialia, 2004. **51**(6): p. 527-531.
8. Zhang, Z.Y. and R. Sandstrom, *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**(1-2): p. 194-202.
9. Rochman, N.T., et al., *Effect of milling speed on an Fe-C-Mn system alloy prepared by mechanical alloying*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **138**: p. 41-46.
10. Ma, E. and M. Atzmon, *Phase transformation induced by mechanical alloying in binary systems*. Materials Chemistry and Physics, 1995. **39**(4): p. 249-267.
11. Upadhyaya G. S., *Manganese in powder metallurgy alloys*, ed. T.M.C. ed. 1986, Paris.
12. Borner, I. and J. Eckert, *Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1997. **226**: p. 541-545.
13. Negri, D., A.R. Yavari, and A. Deriu, *Deformation induced transformations and grain boundary thickness in nanocrystalline B2FeAl*. Acta Materialia, 1999. **47**(18): p. 4545-4554.
14. Cambronero, L.E.G., et al., *Influence of powders on final properties and microstructure of sintered Mo steels* Powder Metallurgy, 1994. **37**(1): p. 53-56.
15. Hamiuddin, M., *Role of Mo in sintered steels* Powder Metallurgy International, 1983. **15**(3): p. 147-150.
16. Youseffi, M., et al., *Sintering, microstructure, and mechanical properties of PM manganese-molybdenum steels*. Powder Metallurgy, 2000. **43**(4): p. 353-358.
17. Yin, F., et al., *Mechanical milling induced phase transformation in orthorhombic nanocrystalline MnP compound*. Nanostructured Materials, 1997. **8**(5): p. 587-594.
18. Yavari, A.R. and O. Drbohlav, *Thermodynamics and kinetics nanostructure formation in soft-magnetic nanocrystalline alloys (Review)* Materials Transactions Jim, 1995. **36**(7): p. 896-902.

19. Yavari, A.R., *Mechanically prepared nanocrystalline materials* Materials Transactions Jim, 1995. **36**(2): p. 228-239.
20. Welham, N.J. and D.J. Llewellyn, *Formation of nanometric hard materials by cold milling*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(16): p. 2833-2841.
21. Takacs, L. and M. Pardaviihorvath, *Nanocomposite formation in the Fe_3O_4 -Zn system by reaction milling* Journal of Applied Physics, 1994. **75**(10): p. 5864-5866.
22. Shantha, K., G.N. Subbanna, and K.B.R. Varma, *Mechanically activated synthesis of nanocrystalline powders of ferroelectric bismuth vanadate*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **142**(1): p. 41-47.
23. Murty, B.S. and S. Ranganathan, *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. International Materials Reviews, 1998. **43**(3): p. 101-141.
24. Moumeni, H., S. Alleg, and J.M. Greneche, *Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **386**(1-2): p. 12-19.
25. Moumeni, H., et al., *Synthesis and characterisation of nanostructured FeCo alloys*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(16-17): p. 5441-5443.
26. Liang, G.X. and R. Schulz, *Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials*. Materials Transactions, 2001. **42**(8): p. 1593-1598.
27. Mohamed, F.A. and Y. Xun, *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters*. Materials Science and Engineering A, 2003. **354**(1-2): p. 133-139.
28. Oleszak, D. and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(6): p. 2975-2980.
29. Eberhart, J.P., *Structural and Chemical Analysis of Materials* ed. J.W. Sons. 1991, Strasbourg, France.
30. Lutterotti, L., *MAUD*, in *CPD Newsletter (IUCr)*. 2000.
31. Koch, C.C., *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 13-22.
32. Meng, Q., et al., *Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation*. Acta Materialia, 2002. **50**(18): p. 4563-4570.
33. Koch, C.C. and J.D. Whittenberger, *Mechanical milling/alloying of intermetallics*. Intermetallics, 1996. **4**(5): p. 339-355.
34. Martinez, V.D., et al., *Mechanical alloying of Cu-Mo powder mixtures and thermodynamic study of solubility*. Materials Letters, 2007. **61**(4-5): p. 929-933.
35. Shen, Y.P., H.H. Hng, and J.T. Oh, *Formation kinetics of Ni-15% Fe-5% Mo during ball milling*. Materials Letters, 2004. **58**(22-23): p. 2824-2828.
36. Lucks, I., P. Lamparter, and E.J. Mittemeijer, *Uptake of iron, oxygen and nitrogen in molybdenum during ball milling*. Acta Materialia, 2001. **49**(13): p. 2419-2428.
37. Callister, W.D., *Materials science and engineering : an introduction* ed. J.W. Sons. 1991.
38. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.

39. Alkorta, J., J.M. Martinez-Esnaola, and J.G. Sevillano, *Absence of one-to-one correspondence between elastoplastic properties and sharp-indentation load-penetration data*. Journal of Materials Research, 2005. **20**(2): p. 432-437.
40. *ASM Metals Handbook Vol. 1: Properties and selection: Iron steels and high performance steels*. 1995: George F. Vander Voort.
41. Alkorta, J. and J.G. Sevillano, *Hardness measurement of solids by means of nanoindentation*. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2005. **44**(5): p. 259-264.

Capítulo 5: Consolidación de los sistemas de aleación modificados

Índice de contenidos

5 CONSOLIDACIÓN DE LOS SISTEMAS DE ALEACIÓN MODIFICADO	141
5.1 COMPACTACIÓN: INFLUENCIA EN LA RECUPERACIÓN ELÁSTICA	141
5.2 SINTERIZABILIDAD Y COMPORTAMIENTO TÉRMICO.	142
5.3 ASPECTOS MICROESTRUCTURALES	144
5.3.1 <i>Análisis metalográfico</i>	144
5.3.2 <i>Nano-indentación</i>	149
5.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO	151
5.4.1 <i>Densidad y variación dimensional</i>	151
5.4.2 <i>Propiedades mecánicas</i>	151
5.5.4 <i>Fractografía</i>	153
a) Probetas de tracción	153
b) Probetas de impacto	153
5.5 CONCLUSIONES PARCIALES.....	155
BIBLIOGRAFÍA	156

5 CONSOLIDACIÓN DE LOS SISTEMAS DE ALEACIÓN MODIFICADO

Una vez realizada la optimización del proceso de aleación mecánica de los diferentes sistemas se escogieron dos aleaciones maestras para estudiar las propiedades de sistemas base Fe modificados con estas.

En este apartado se estudian las principales propiedades de los sistemas modificados con sus respectivas aleaciones maestras obtenidas tras 45 y 240 minutos.

5.1 Compactación: Influencia en la recuperación elástica

La recuperación elástica es proporcional al cuadrado de la presión de compactación [1]. Por otro lado, la compresibilidad de los polvos está muy influenciada por la dureza de los mismos de modo que, a medida que aumenta la dureza, la compresibilidad disminuye. En el caso estudiado, los sistemas presentan dos aportaciones que modifican la dureza de los polvos, con respecto al Fe_{BASE} . Por un lado, los sistemas FeCr y FeMo, al tratarse de sistemas pre-aleados, la dureza de la partícula será mayor y por tanto su compresibilidad disminuirá. Por otro lado, la adición de las diferentes aleaciones maestras supone que haya un volumen de fase dura que también modifica las propiedades de compactación del sistema.

De la presentación gráfica de la fracción de recuperación elástica en función del volumen de fase dura presente en cada uno de los sistemas (Figura 5.1), se puede observar que existe una mayor recuperación elástica cuando se introduce un cierto volumen de fase dura. Las partículas de aleación maestra, además de tener una dureza mayor que las partículas de sus respectivos sistemas base, tienen una mayor rigidez, tal y como se demostró a través de los estudios de nano-indentación del capítulo anterior. Esto supone que, al tener ya un nivel de deformación plástica muy elevado, en el momento de la compactación, la mayor parte de la energía suministrada a estas partículas se transforma en energía elástica, con lo que, al liberar la presión, la relajación del sistema global sea mayor.

En todos los casos estudiados, la recuperación elástica fue ligeramente mayor para los sistemas con aleaciones maestras del tipo $\text{FeX}_{\text{AM}45}$. Esto puede ser debido a las diferencias en la rigidez y dureza que tienen ambos tipos de aleación maestra. Tras 45 minutos, se observó que tanto la rigidez como la dureza eran menores que tras 240 minutos de molienda, con lo que para una misma presión de compactación la energía elástica será mayor en el caso del sistema menos rígido.

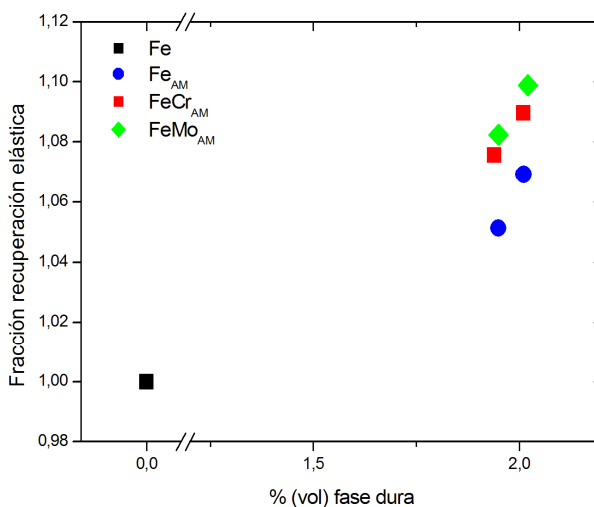


Figura 5.1. Fracción de recuperación elástica en función del volumen de fase dura de los sistemas estudiados tras la compactación uniaxial a 700 MPa.

5.2 Sinterizabilidad y comportamiento térmico.

No es fácil discernir el efecto sobre la sinterización que tiene la presencia de Mn, o el debido al pequeño porcentaje de aleación maestra cuyas partículas contienen una concentración de defectos alta, y por tanto están favoreciendo los mecanismos de transporte de masa.

Para facilitar la comprensión del efecto que tienen dichos factores sobre la sinterizabilidad se diseñaron dos experimentos distintos. Primero, se estudió el efecto de la adición de partículas con una concentración alta de defectos mediante la adición de diferentes porcentajes, 1 y 5%, de polvo Fe_{BASE} molido durante 45 minutos y segundo, se estudió el efecto combinado sobre el comportamiento térmico de las aleaciones maestras de Mn, a través del estudio de los sistemas FeCr_{AMx} y FeMo_{AMx} . En todos los casos se ha podido cuantificar la variación tanto en las temperaturas críticas A_1 y A_3 , así como la contracción que se produce durante la fase isoterma del ensayo.

La incorporación en el sistema de aleación de partículas con una concentración alta de defectos supone que las temperaturas críticas de transición desciendan en comparación con el sistema de referencia (Figura 5.2). Los defectos de red van a suponer un aumento de zonas preferentes de nucleación, es decir, que al activar térmicamente el sistema en las zonas donde dicha concentración sea mayor se favorece el movimiento atómico y por tanto, la transición polimórfica de ferrita a austenita tiene lugar a temperaturas menores. Con lo cual aumenta el intervalo de estabilidad de la región bifásica ($\alpha+\gamma$).

Las partículas molidas mecánicamente hacen que la contracción que se produce cuando se le suministra energía térmica al sistema sea mayor. Se observa que prácticamente no existen diferencias apreciables en el comportamiento térmico entre los sistemas con 1 y 5% de aleación maestra $\text{Fe}_{\text{BASE45}}$ en cuanto a la contracción global (Figura 5.3dcha.).

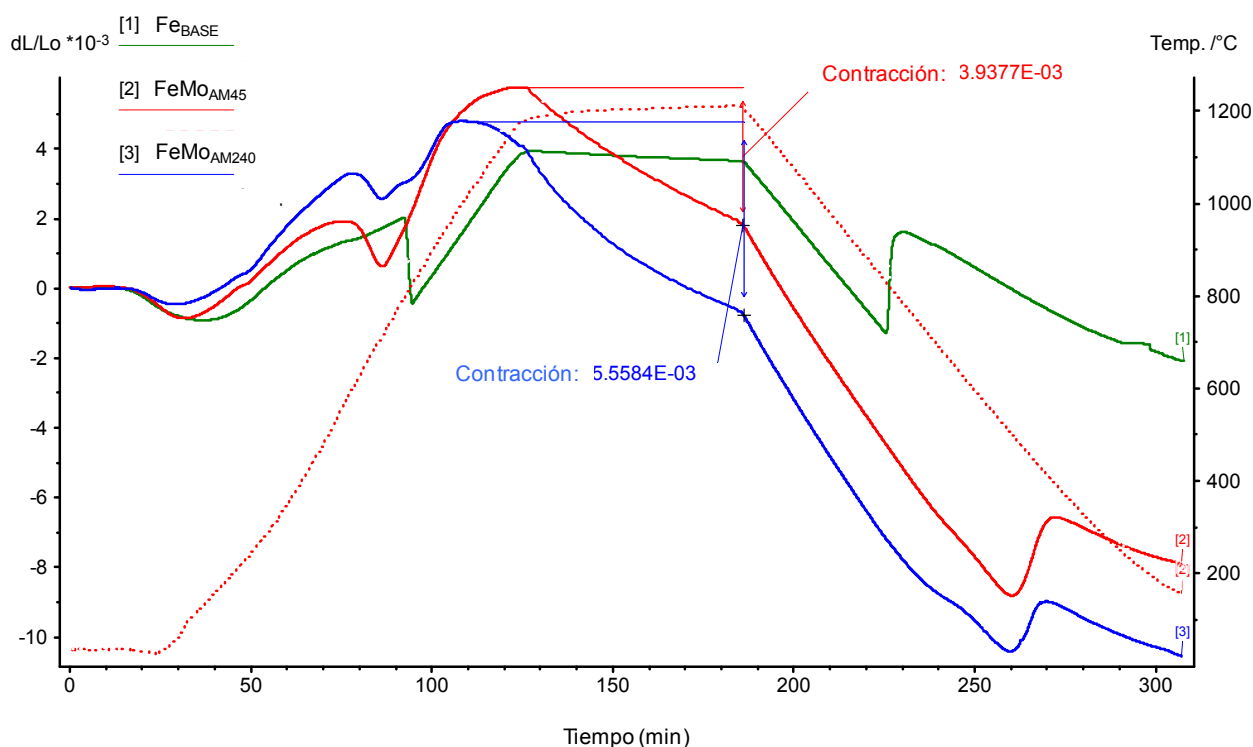


Figura 5.2. Efecto sobre la contracción y las temperaturas A_1 y A_3 de la adición de aleación maestra para los sistemas FeCr (arriba) y FeMo (abajo).

El Mn se encuentra de manera muy diferente en los sistemas que se han tenido en cuenta para llevar a cabo la validación de las aleaciones maestras. En aquellos sistemas obtenidos con tiempos cortos, *Material*_{AM45}, el Mn se encuentra libre. Es decir, aunque esté embebido por las partículas de Fe, no está formando solución sólida, con lo que la probabilidad para sublimar durante un ciclo térmico es mayor que en los sistemas que contienen aleaciones maestras del tipo *Material*_{AM240} ya que el Mn al estar en solución sólida tiene una actividad menor.

Danninger et al. [3] estudiaron el comportamiento térmico de sistemas base Fe con diferentes contenidos en Mn. Observaron que la homogeneización empieza a temperaturas de sinterización relativamente bajas, debido en parte a la difusión en estado sólido, pero también a los mecanismos de transporte gas-sólido propiciados por la alta presión de vapor del Mn. El hinchamiento que se produce durante el calentamiento se puede explicar del siguiente modo. La transferencia de masa en el sistema gas-sólido que se crea es unidireccional, es decir, que sólo se da del Mn en el Fe, por lo tanto la porosidad que deja la evaporación del Mn se rellenan sólo parcialmente por la matriz y por tanto, existe un intercambio de materia hacia el esqueleto de Fe aumentando su volumen y contribuyendo a la expansión global del compacto. Además no encontraron que la variación del volumen estuviera asociada a la formación de una fase líquida transitoria durante la sinterización.

Por tanto, el hecho de que las variaciones dimensionales de los sistemas con Mn no están asociadas a la presencia de una fase líquida transitoria, sino a un mecanismo de transporte de masa gas-sólido, hace del Mn un mejor sustituto del Cu que el Cr o el Mo, ya que se produce el efecto de hinchamiento a temperaturas de sinterización bajas.

En ambos casos la adición de aleación maestra supone la disminución de las temperaturas de transición críticas A_1 y A_3 , y de la temperatura a la cual comienza la reducción de volumen. Es interesante observar, que el efecto de la incorporación de las aleaciones maestras es muy similar en ambos sistemas de aleación (Figura 5.3).

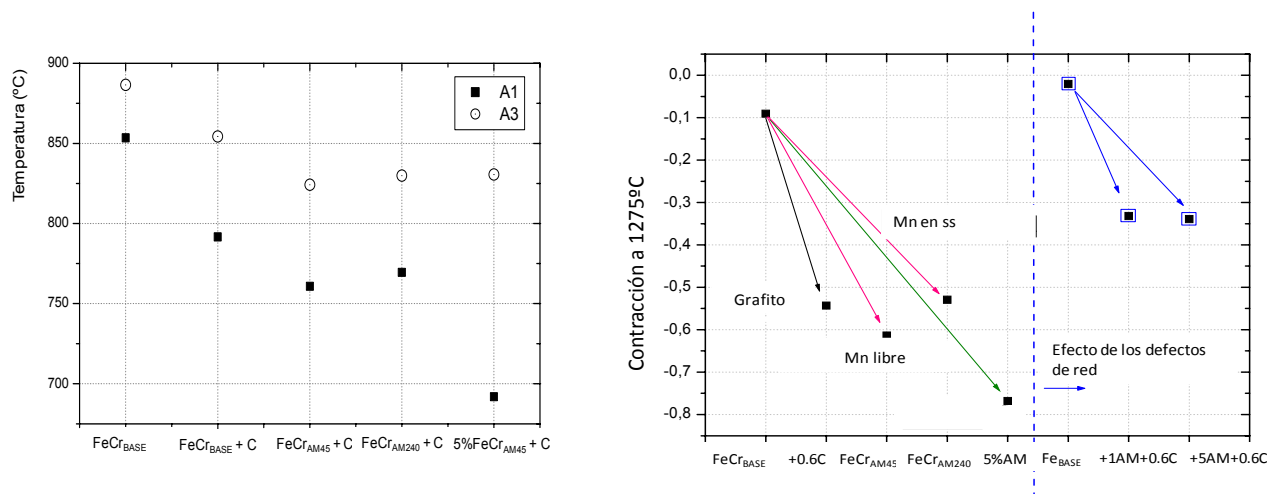


Figura 5.3. *Izqda.* Efecto sobre las temperaturas A_1 y A_3 de la adición de aleación maestra para los sistemas FeCr. *Dcha.* Efecto de la adición de aleación maestra y de partículas con concentración de defectos alta sobre la contracción.

En el caso de sistemas con aleaciones maestras, se observó que la contracción es mayor para el caso en el que exista Mn libre, es decir, aleaciones maestras obtenidas tras tiempos cortos de molienda. Al tener una mayor disponibilidad de Mn que sublima, los mecanismos de transporte de masa gas-sólido se favorecen, con lo que la contracción es mayor. La contracción es aún mayor cuando se aumenta la cantidad de aleación maestra al 5%. No obstante, es importante recordar que en estos casos, la contracción asociada a las aleaciones maestras tiene dos contribuciones, la presencia de Mn y las partículas con una alta concentración de defectos. Por este motivo, se realizaron dilatometrías con adiciones de 1 y 5% de polvo de Fe molido durante 45 Mn, y así

separar ambas contribuciones. Tal y como se observa en la Figura 5.4dcha., esta contracción es prácticamente independiente de la cantidad de polvo molido añadido.

5.3 Aspectos microestructurales

El grado de éxito en la modificación de los sistemas de aleación propuestos, se verá reflejado en el tipo y la distribución de las fases formadas en la etapa de sinterización.

5.3.1 Análisis metalográfico

Las micrografías de los sistemas Fe_{AM45} y Fe_{AM240} se muestran en la Figura 5.4. Comparando la microestructura del sistema base de referencia (sistema perlítico-ferrítico compuesto por Fe y 0.6C) con aquella de los otros dos sistemas se observan claras diferencias. Se observa perfectamente dónde están las partículas de aleación maestra, ya que estas, al tener un 50% en peso de Mn originalmente, aumentarán localmente la templabilidad en un modo importante. Además, en este caso se observa que alrededor de las partículas de aleación maestra se ha formado austenita, dado el alto carácter gammágeno del Mn, además de una pequeña zona de martensita.

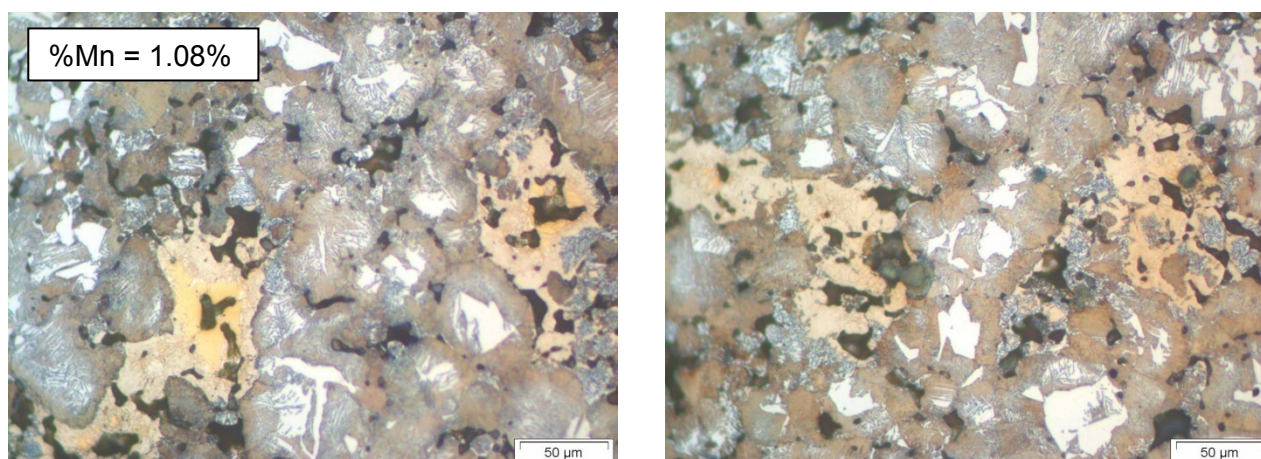


Figura 5.4. Micrografías de los sistemas Fe_{AM45} (izda.) y Fe_{AM240} (dcha.). Ataque químico 4% Picral: 1% Na_2SO_4

Por otro lado, la perlita de los sistemas con aleación maestra es más fina que en el caso de referencia. Las partículas de aleación maestra introducen en el sistema zonas que activan la sinterización ya que se mejoran los mecanismos de transporte de masa durante el ciclo térmico. Por lo tanto, la difusión de los elementos de aleación se va a llevar a cabo de manera más rápida y de ahí que la microestructura se afine.

No obstante, no se observan diferencias entre los diferentes sistemas de aleación maestra. Con el fin de estudiar más en detalle las zonas circundantes a las partículas de aleación maestra, se llevaron a cabo análisis químicos semicuantitativos lineales mediante la sonda EDS del MEB (Figura 5.5).

Se observa que la difusión del Mn en la red del Fe está limitada a unas pocas micras y que coincide perfectamente con la zona de austenita limitada por una pequeña franja martensítica.

En la Figura 5.6 se muestra la modificación de las fases generada por la adición de las aleaciones maestras en los sistemas FeCr y FeMo..

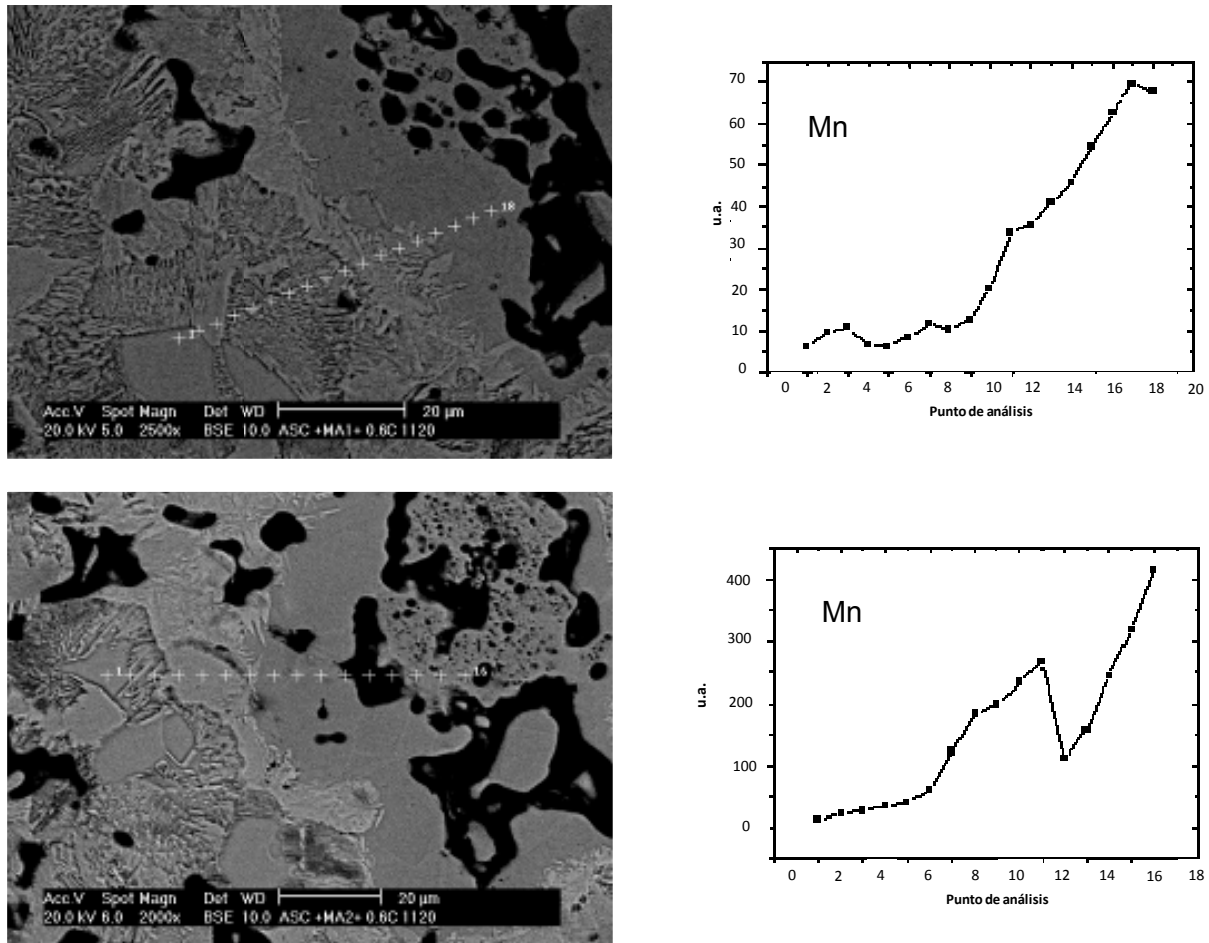


Figura 5.5. Análisis semi-cuantitativos lineales llevados a cabo mediante la sonda EDS del MEB sobre el sistema Fe_{AM45} y Fe_{AM240}

La templabilidad global del sistema FeCr es mucho mayor que la del sistema Fe , dado que aquél contiene Cr , Mo y , en el caso de los sistemas $\text{FeCr}_{\text{AM45}}$ y $\text{FeCr}_{\text{AM240}}$, también Mn . De ahí que la fase predominante sea la bainita. Esta microestructura homogénea se ve modificada por islotes de tono muy claro que se localizan en los alrededores de la partícula de aleación maestra. De acuerdo a las especificaciones del ataque empleado, realizadas por LePera [4], el color blanco brillante se corresponde con martensita, mientras que la bainita adquiere un tono marrón oscuro. Por tanto, las zonas martensíticas son el resultado del aumento local de la templabilidad gracias al Mn . Además, en estas zonas, de nuevo, la difusión de los elementos de aleación está favorecida por la activación que llevan consigo las partículas de aleación maestra.

En cuanto a la bainita base también se modifica con la incorporación de las aleaciones maestras. En estos casos ésta es mucho más fina a causa de la mejor templabilidad.

La microestructura de bainita superior del sistema $\text{FeMo}_{\text{BASE}}$ (Figura 5.6 dcha.), se mantiene tras la adición de aleación maestra, sólo que tiene un tamaño ligeramente inferior, de ahí la apariencia más oscura. Por otro lado, aparecen de nuevo los islotes martensíticos, siempre asociados a una porosidad secundaria circundante y de las partículas de aleación maestra originales que, a la vista de lo que se puede observar con la microscopía óptica, parecen adquirir una morfología muy porosa.

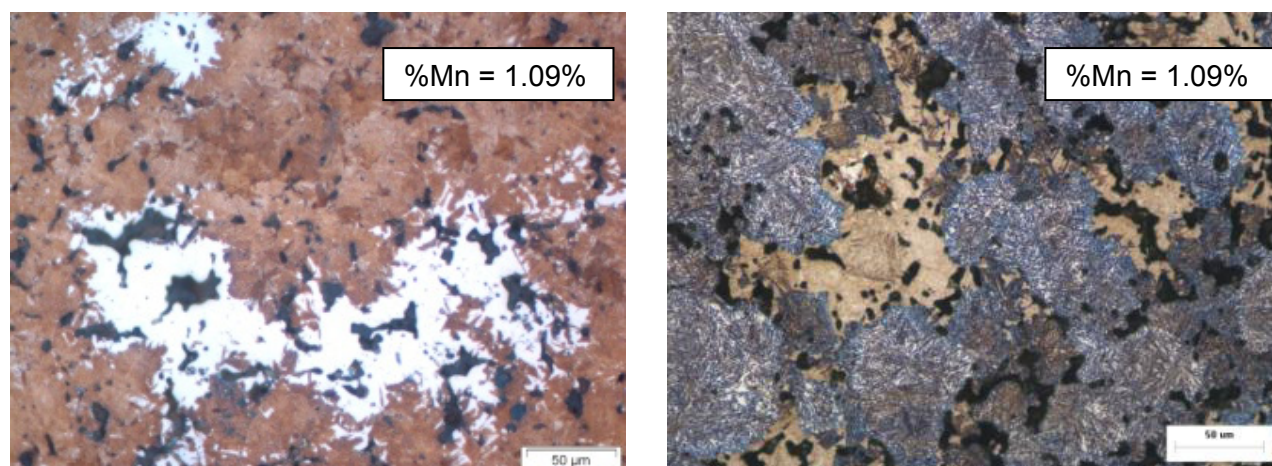


Figura 5.6. Micrografías de los sistemas (izda.) FeCr_{AM45} Ataque químico: 4%Picral:1%Na₂SO₄ [4] y (dcha.) FeMo_{AM45} ataque químico Picral 4 %.

Las fases que se han obtenido en los sistemas FeCr y FeMo, son muy prometedoras para las propiedades finales que requieran un buen equilibrio entre resistencia y tenacidad, como por ejemplo solicitaciones a fatiga. La responsable del aumento de dureza será la martensita, y la bainita mejorará la tenacidad del sistema ante una posible rotura catastrófica. Este resultado da a entender que la difusividad del Mn en el Fe está un poco limitada, ya que independientemente de cómo se ha introducido el Mn en el sistema, las regiones martensíticas tienen una extensión limitada. A pesar de todo, no es algo perjudicial, ya que la obtención de microestructuras altamente heterogéneas, que combinen buenas propiedades de resistencia, dureza y tenacidad, constituye una ventaja de la pulvimetalurgia.

Para un estudio más detallado de la estructura acicular de la martensita se estudió el sistema FeMo_{AM45} con MEB (Figura 5.7 y Figura 5.8).

En la Figura 5.7 se pueden diferenciar claramente los tres microconstituyentes que aparecen en las zonas cercanas a las aleaciones maestras. En el caso representado, el sistema FeMo_{AM45}, la microestructura base está formada por bainita superior (B), que cambia a martensita en los alrededores de la partícula de aleación maestra. Asimismo, se puede observar de una manera clara la morfología acicular típica de la martensita (M). Por otro lado, dado el alto carácter gammágeno del Mn, se observan zonas donde se ha estabilizado la austenita (A) que además muestra propiedades típicas de ella como la aparición de maclas y de porosidad de tipo Kinkerdall.

Gracias a la realización del mapa composicional mostrado en la Figura 5.8 se puede observar que la mayor concentración de Mn se da alrededor de la partícula de aleación maestra. Es por este motivo que la mayor parte de Mn al quedarse en las zonas colindantes se forme precisamente martensita y un poco de austenita

Además del aumento local de la templabilidad del acero, la adición de las aleaciones maestras ha resultado en porosidad secundaria y en partículas porosas. Si se analizan más detalladamente estas partículas con la sonda EDS se observa que se han formado sulfuros de Mn (MnS), tal y como demuestran los análisis cuantitativos mostrados en la Figura 5.9.

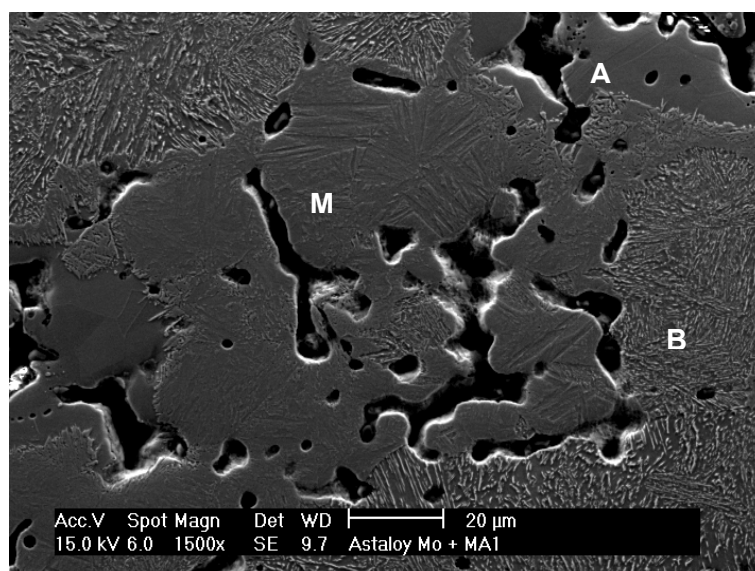


Figura 5.7. Micrografía obtenida mediante MEB del sistema FeMo_{AM45} donde A es austenita, B bainita y M martensita

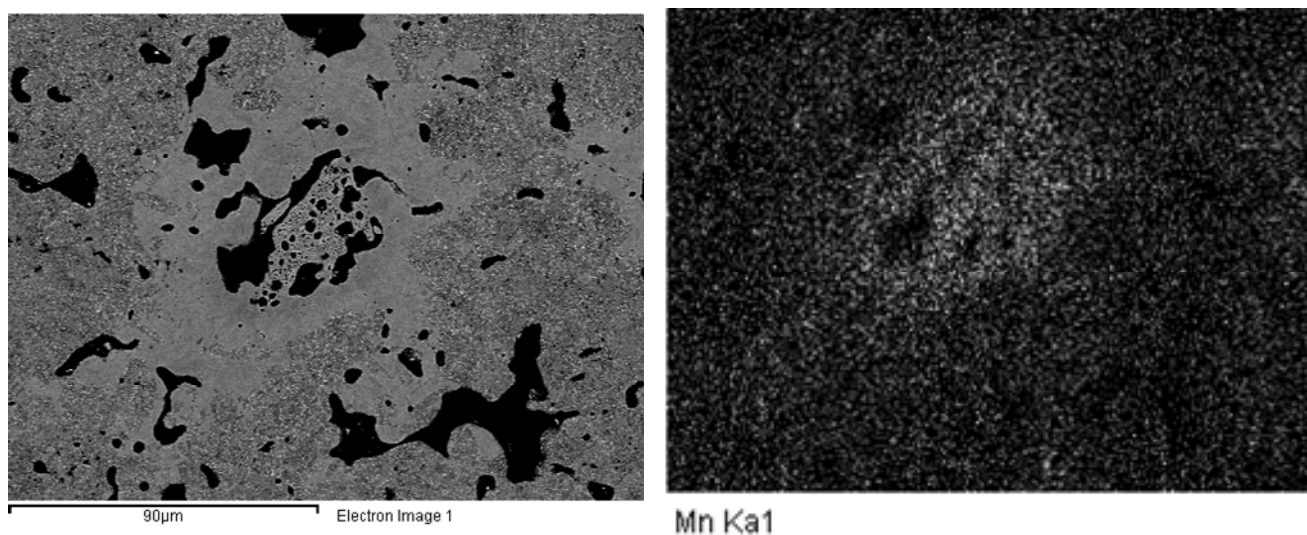


Figura 5.8. Mapa composicional realizado mediante el microscopio electrónico de barrido con efecto de campo (FEG-SEM)

El S presente en la aleación maestra proviene de las partículas originales de Mn. La presencia tanto de S como de Se en las partículas de aleación maestra no es sorprendente ya que en los procesos de recuperación de metal de Mn, ambos elementos están involucrados, tal y como se explica en el anexo I.

No obstante el pequeño valor de S que se obtuvo en la obtención de las aleaciones maestras (0.008 ± 0.0005 % para los sistemas FeCr y 0.01 ± 0.005 % para los sistemas FeMo y Fe-Mn), la cantidad de sulfuros que precipitan no es despreciable, como se puede observar en la micrografía mostrada en la Figura 5.9. Se sabe que la afinidad del Mn a formar sulfuros es alta [5-8]. De hecho, en la metalurgia convencional, se emplea precisamente Mn para retirar el S de las aleaciones férreas y evitar así sus efectos perjudiciales.

Aparte de la formación de sulfuros, se percibe que sobre estas partículas, aparece también cierta porosidad muy redondeada, que se suma a la porosidad secundaria que rodea a la partícula.

Estos fenómenos soportan la idea de que se haya formado fase líquida durante el proceso de sinterización.

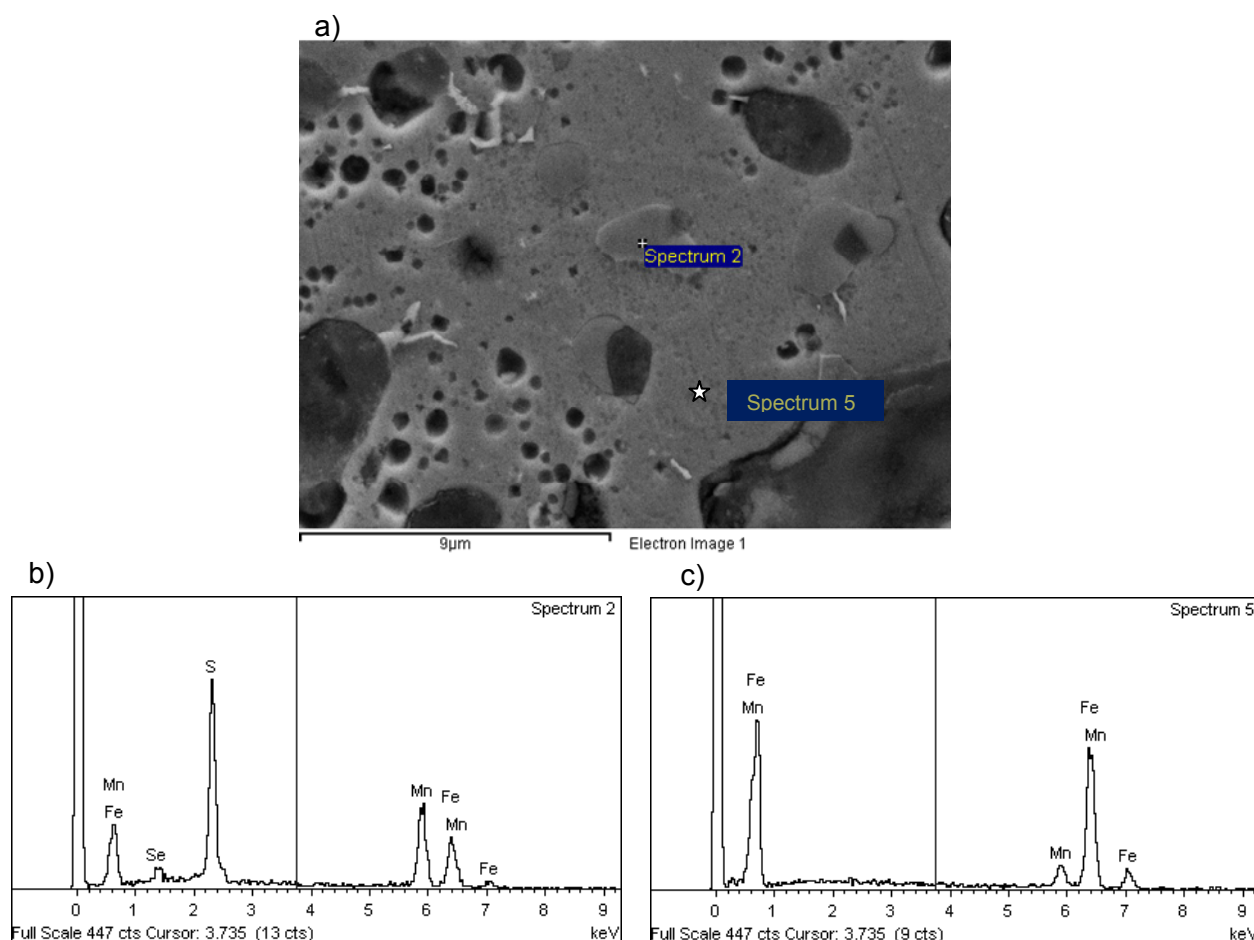


Figura 5.9. Análisis semi-cuantitativos dentro de la partícula de aleación maestra tras la sinterización: a) Detalle zona de estudio, b) análisis 1 (spectrum 2); c) análisis 2 (spectrum 5)

Estudiando el diagrama pseudo-binario mostrado en la Figura 5.10a, se observa que en el sistema Fe-MnS no se forma líquido hasta aproximadamente 1550°C, que está muy lejos de la temperatura de sinterización empleada, 1120°C. No obstante, el mismo autor [9] muestra también el diagrama metaestable para el mismo sistema, en el cual se produce la primera fase líquida por debajo de 820°C (Figura 5.10b)

En el caso considerado, las partículas de aleación maestra tienen un alto contenido en Mn, y por tanto, localmente la relación en peso del sistema Fe-MnS puede ser alta. Además, al estar muy activadas por la deformación plástica, hacen que sea un sistema muy inestable en términos termodinámicos. Podría ser que esta inestabilidad hiciera que se diesen las transformaciones mostradas en el diagrama de fases metaestable y se produzca una cantidad considerable de fase líquida durante la sinterización.

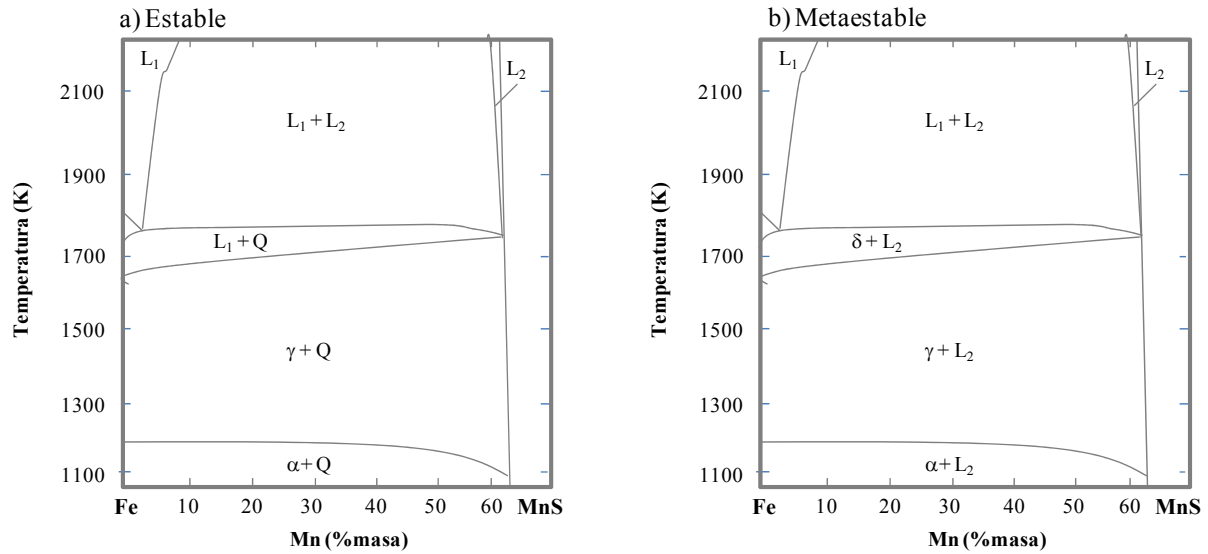


Figura 5.10. Diagramas de fase del sistema pseudo-binario Fe-MnS. a) Sistema estable, b) Sistema metaestable [9]

5.3.2 Nano-indentación

Aplicando el ensayo de dureza a escala nanométrica ha sido posible determinar tanto la dureza como el módulo de elasticidad de las fases de manera independiente (Tabla 5.1). Aunque esta medida no es extrapolable al sistema global, sí que sirve para saber si realmente la martensita que se forma tiene una dureza grande, que en conjunto supondrá un aumento de las propiedades. Los islotes de martensita se forman gracias a que en esas zonas existe una concentración de Mn alta, que aumenta localmente la templabilidad y propicia que se forme esta fase. No obstante, el Mn al estabilizar la austenita, puede resultar en una martensita con mucha austenita retenida, lo cual disminuye su dureza.

 Tabla 5.1. Propiedades mecánicas de las fases bainítica y martensítica obtenidas tras la sinterización del sistema $\text{FeCr}_{\text{AM}240}$

Fase	Módulo de Young (GPa)	Dureza (GPa)
Bainita	206 ± 20	5.2 ± 0.5
Martensita	250 ± 10	11.7 ± 1.3

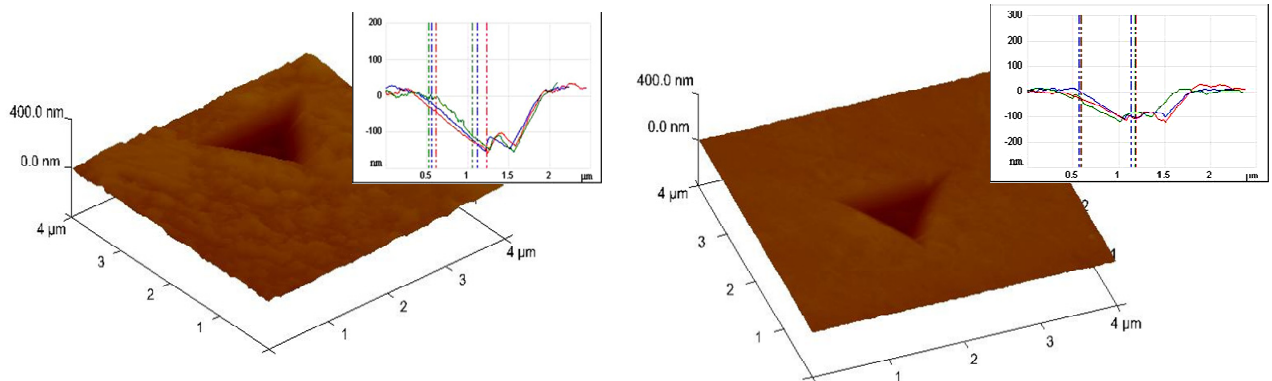


Figura 5.11. Comprobación de la existencia de fenómenos de apilamiento o hundimiento asociados a la nano-indentación, realizados mediante AFM.

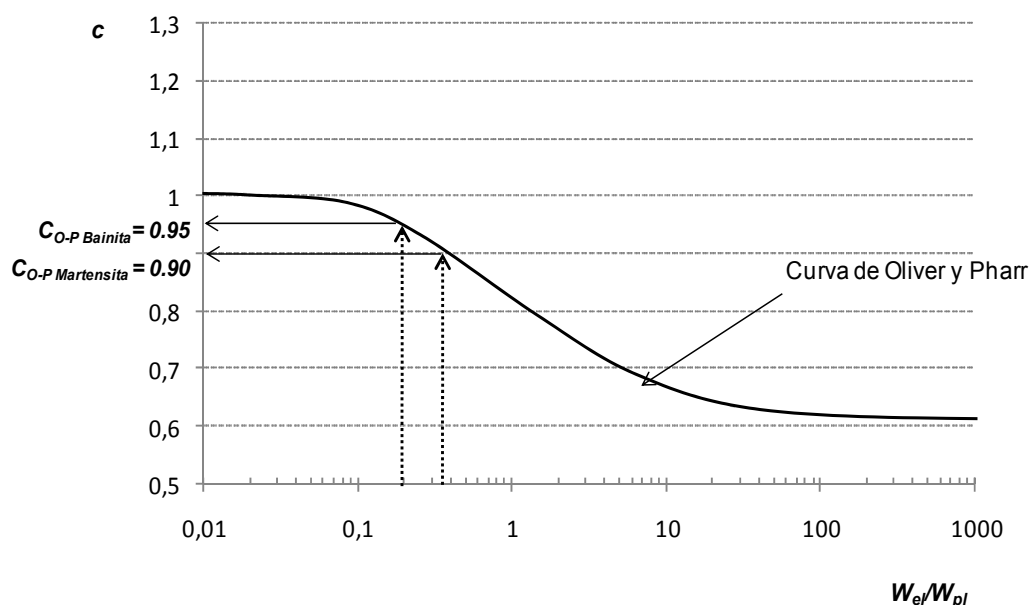


Figura 5.12 Comparación de los valores experimentales con los estipulados por Oliver y Pharr [10].

En este caso se puede ver en la Figura 5.11 que los efectos bien de apilamiento como de hundimiento son mucho menores que en el caso del estudio de las partículas de aleación maestra sin sinterizar. El parámetro de corrección del modelo de Oliver y Pharr obtenido para cada una de las fases (Tabla 5.2) es muy cercano a la unidad. Esto quiere decir que el área de contacto estimada por el indentador siguiendo el modelo de Oliver y Pharr es prácticamente igual al área real de contacto, por lo que los valores de dureza y de módulo medidos experimentalmente, son efectivamente los valores reales para cada una de las fases.

Tabla 5.2 Resumen de parámetros empleados para la corrección de los resultados experimentales del modelo de Oliver y Pharr

	W_{el}/W_{pl}	$A_{ap} \text{ (nm}^2\text{)}$	$A_c \text{ (nm}^2\text{)}$	C_{real}	C_{O-P}	γ
Bainita	0.21	1279147	1167741	0.96	0.95	1.03
Martensita	0.37	1104053	1065676	0.98	0.90	0.96

Aplicando el parámetro de corrección de sendas fases, se observa que los valores tanto de módulo de Young como de dureza reales están dentro del rango de desviación de los valores estimados por Oliver y Pharr.

Tabla 5.3. Propiedades mecánicas corregidas de las fases bainítica y martensítica obtenidas tras la sinterización del sistema $FeCr_{AM240}$

Fase	Módulo de Young (GPa)	Dureza (GPa)
Bainita	209 ± 20	5 ± 0.5
Martensita	245 ± 10	11.2 ± 1.3

5.4 Propiedades físicas y comportamiento mecánico

Las propiedades mecánicas de los sistemas sinterizados dependen en gran medida del sistema de poros, es decir, de la densidad.

5.4.1 Densidad y variación dimensional

En todos los casos en los que el Mn está presente se percibe claramente su efecto de hinchamiento tras la sinterización [3] (Figura 5.13). Este efecto es destacable en los sistemas Fe y FeMo ya que el hinchamiento producido por el Mn es capaz de contrarrestar la contracción propia de la sinterización debida principalmente al C presente. El sistema FeMo es el que presenta menos diferencia entre el estado base y aquellos con aleación maestra, siendo la diferencia de 0.07%. Por otro lado, los sistemas Fe y FeCr muestran un salto cercano a 0.12%.

La variación dimensional durante la sinterización está gobernada por los elementos de aleación. Existen elementos que favorecen la contracción, como el C y el Ni, mientras que otros prácticamente no la modifican, como el Mo y Cr, y otros que por el contrario producen el efecto contrario de hinchamiento, como el caso del Cu. Este hinchamiento está asociado a la formación de una fase líquida durante la sinterización. El estado ideal es llegar a un equilibrio global de los efectos individuales de cada uno de los elementos para que la variación dimensional sea lo más repetitiva posible.

En el caso estudiado, esto se conseguiría con el sistema FeCr_{AM45}. En este caso, el pequeño porcentaje de Mn presente en el sistema es capaz de contrarrestar la disminución del volumen que produce el resto de elementos de aleación, llegando a un balance final prácticamente nulo.

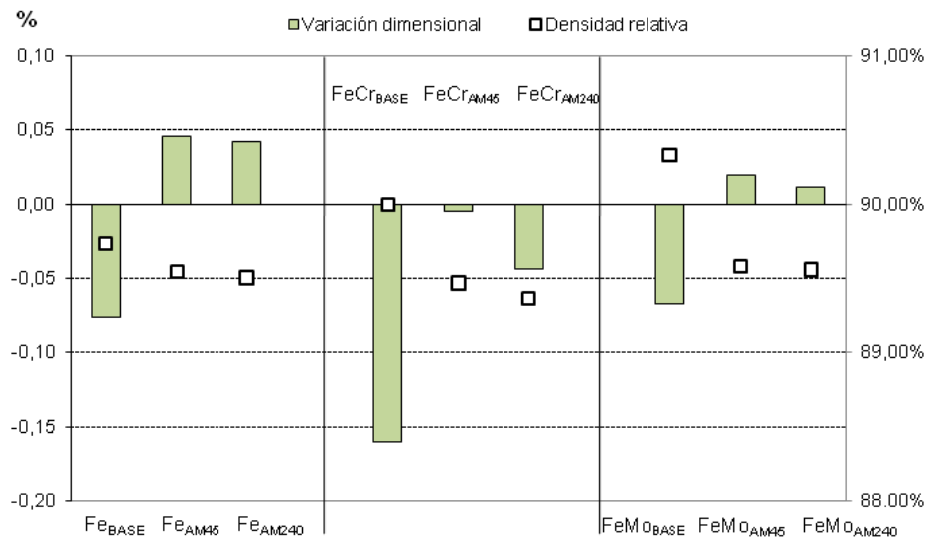


Figura 5.13 Fracción de densidad y variación dimensional de cada uno de los sistemas con aleación maestra tras la sinterización

5.4.2 Propiedades mecánicas

En la Tabla 5.4 se recogen las propiedades mecánicas estudiadas de los sistemas de aleación modificados mediante la adición de aleación maestra.

La adición de aleación maestra ha resultado en un aumento de la dureza global del sistema. La aparición de zonas de martensita distribuidas uniformemente a lo largo de la microestructura y la reducción del tamaño de grano. Ambos fenómenos son beneficiosos para las propiedades finales de los sistemas.

No obstante, el aumento de la dureza no está en consonancia con la cantidad de Mn introducida, ni con la previsible mejora de sinterizabilidad que ofrecen las aleaciones maestras. Una posible razón a esta falta de mejoría sería la aparición de una excesiva porosidad secundaria y la formación de MnS que hacen que se reduzca dicha mejoría.

Tabla 5.4. Propiedades mecánicas de los sistemas de aleación modificados con aleación maestra

	ρ relativa	Rm (MPa)	L.E. (MPa)	% ε	IE (J)	HV30
Fe_{BASE}	89.73	311	275	11	18.3	110
Fe _{AM45}	89.54	495	310	6.5	21.8	140
Fe _{AM240}	89.50	416	282	4.2	20.2	136
FeCr_{BASE}	89.99	731	550	4.2	17.5	198
FeCr _{AM45}	89.47	730	605	1.5	11.2	268
FeCr _{AM240}	89.37	692	565	1.6	9.2	251
FeMo_{BASE}	90.33	580	406	4.8	18.6	180
FeMo _{AM45}	89.38	630	458	2	14.5	218
FeMo _{AM240}	89.56	626	444	1.9	16.4	212

Observando los valores obtenidos experimentalmente para el límite elástico y la resistencia a tracción, se pueden destacar dos puntos importantes: primero, la modificación de sistemas con aleaciones maestras de Mn es más evidente en sistemas sencillos, tal y como demuestra los cambios experimentados en los sistemas Fe_{AM45} y Fe_{AM240} con respecto a Fe_{BASE}. Aunque en este caso el límite elástico no sufre apenas variación con el aporte de aleación maestra, no ocurre lo mismo con la resistencia máxima a tracción que ha alcanzado valores en torno a 500 MPa. Estos valores de resistencia son elevados si se comparan con los del sistema base sinterizado, ya que prácticamente han doblado su valor.

Por otro lado, en los sistemas FeCr y FeMo prácticamente no se han modificado ni el límite elástico ni la resistencia máxima a tracción. En estos casos, se parte de un material base que de por sí ya cuenta con elevadas propiedades mecánicas, con lo que pequeños cambios en la microestructura tendrán un efecto global menor tras la sinterización. No obstante, con la adición de la aleación maestra, aparte de introducir modificaciones microestructurales beneficiosas, se ha producido una menor densificación (Figura 5.13) además de la aparición de las inclusiones provenientes de las partículas de aleación maestra que llevan asociada una porosidad secundaria importante. Esta pérdida de densidad repercute de manera perjudicial en las propiedades mecánicas, contrarrestando los beneficios que supondría la adición de las aleaciones maestras con Mn.

Aún así, los valores obtenidos están al nivel de otras aleaciones con contenidos mayores de Mn. Por ejemplo, Sulowsky et al. [11] obtuvo para el sistema Fe-3Mn-0.6C un límite elástico comprendido entre 220 y 255 MPa tras la sinterización en H₂ a 1120°C.

La influencia que ejerce la porosidad en los sistemas sinterizados es muy importante y ha sido cuantificada por diversos autores [12-14]. De acuerdo a las relaciones empíricas que se postulan en dichos trabajos, una porosidad de 8% supone que tanto la resistencia a tracción como el límite elástico sean 30% menores a los respectivos valores del sistema denso, y la elongación a rotura sea más de 40% menor. No obstante, estos resultados son representativos ya que la variación de

las propiedades de los sistemas sinterizados con respecto a los densos no sólo depende de la cantidad y forma de los poros, sino también del sistema de aleación en sí.

5.5.4 Fractografía

a) Probetas de tracción

En la Figura 5.14 se muestran las micrografías representativas de la superficie de fractura correspondiente a las probetas de tracción de los sistemas FeMo_{AM45} y FeMo_{AM240}. Se observa que existe una combinación de ambos micromecanismos de fractura, es decir, rotura mediante clivaje (frágil) y el mecanismo dúctil a través de la coalescencia de microvacíos. Estos vacíos crecen durante el proceso de deformación, uniéndose unos con otros a medida que progresa dicho proceso.

El efecto de la aleación maestra se percibe claramente ya que, al aumentar la dureza del sistema, aumenta con ella la fragilidad, y se obtienen grandes áreas de clivaje. Además, en las zonas circundantes a los clivajes existe una concentración mayor de Mn. Tal y como se vio en el estudio de la microestructura (pg. 146), las zonas con mayores concentraciones de Mn están asociadas a las partículas de aleación maestra iniciales.

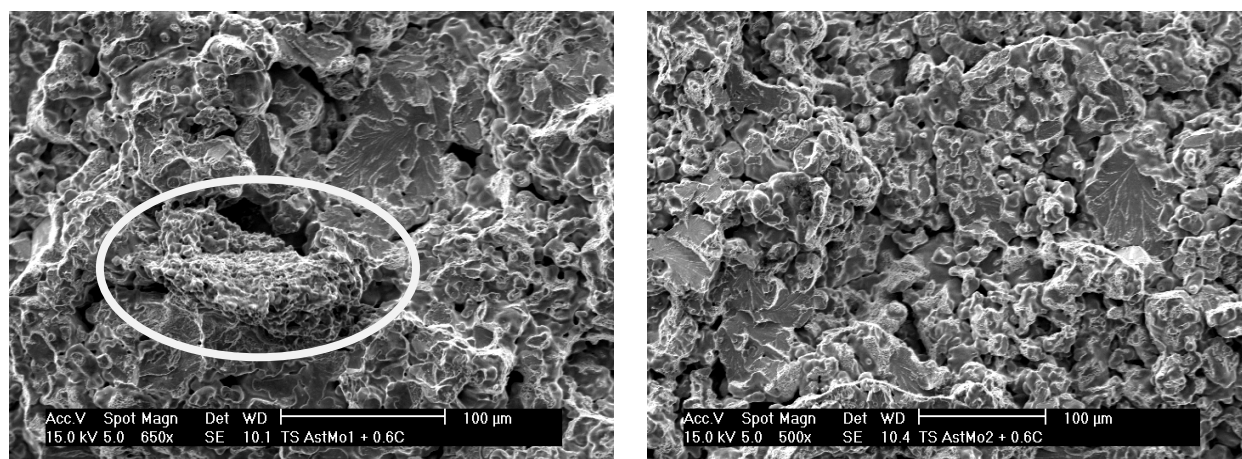


Figura 5.14 Micrografías MEB representativas de la fractografía de las probetas de tracción. Ejemplos mostrados para los sistemas FeMo_{AM45} y FeMo_{AM240}.

El estudio de la superficie de fractura de las probetas de tracción corrobora las propiedades mecánicas obtenidas tras este ensayo. Dicho aumento se ha visto acompañado por un aumento del clivaje presente en la fractura, es decir, que aumenta el carácter frágil del sistema. Además, se encontraron las inclusiones provenientes de las partículas de aleación maestra, ya que éstas llevan asociada una porosidad secundaria importante y una superficie muy irregular, tal y como se puede ver en la micrografía remarcada del sistema FeMo_{AM45} de la Figura 5.14.

No obstante, aunque el carácter frágil de la fractura aumenta con la adición de Mn, resultando en mayores áreas de clivaje, en todos los casos el micromecanismo dominante de fractura ha sido la coalescencia de microvacíos, es decir, micromecanismo de fractura dúctil.

b) Probetas de impacto

En el ensayo de impacto la velocidad con la que se produce la rotura del material es mucho mayor que en el caso del ensayo de tracción. Al estar involucrada una energía mucho mayor en la propagación de la grieta, es más difícil discernir cual ha sido el micromecanismo de fractura predominante. Además, la influencia de la adición de las diferentes aleaciones maestras no es tan clara.

A diferencia con el caso del ensayo de tracción, en la superficie de fractura de las probetas de impacto se pueden distinguir tres zonas; tracción, zona neutra central y compresión. El

comportamiento en cada una de las tres zonas cambia mucho con respecto a las otras (Figura 5.15).

Las propiedades de los aceros sinterizados frente al impacto, están directamente relacionadas con la extensión y calidad de los cuellos entre partículas y con la forma de la porosidad. Las altas velocidades del ensayo hacen que en zonas donde haya una alta concentración de tensiones se produzcan microgrietas que se propagarán a lo largo de los contactos entre las partículas. Por este motivo, si estos contactos son resistentes, la propagación de las microgrietas se producirá por el borde la partícula hasta llegar finalmente a un borde de grano donde se produce la descohesión de los planos más compactos.

En el caso de que existan buenos contactos entre las partículas tras la sinterización va a hacer que la grieta tenga que progresar por un medio continuo y homogéneo en propiedades, sin encontrar zonas de fácil propagación. En los sistemas estudiados, se observa que estos contactos no han sido lo suficientemente fuerte ya que se observa que la fractura ha sido generalmente intergranular.

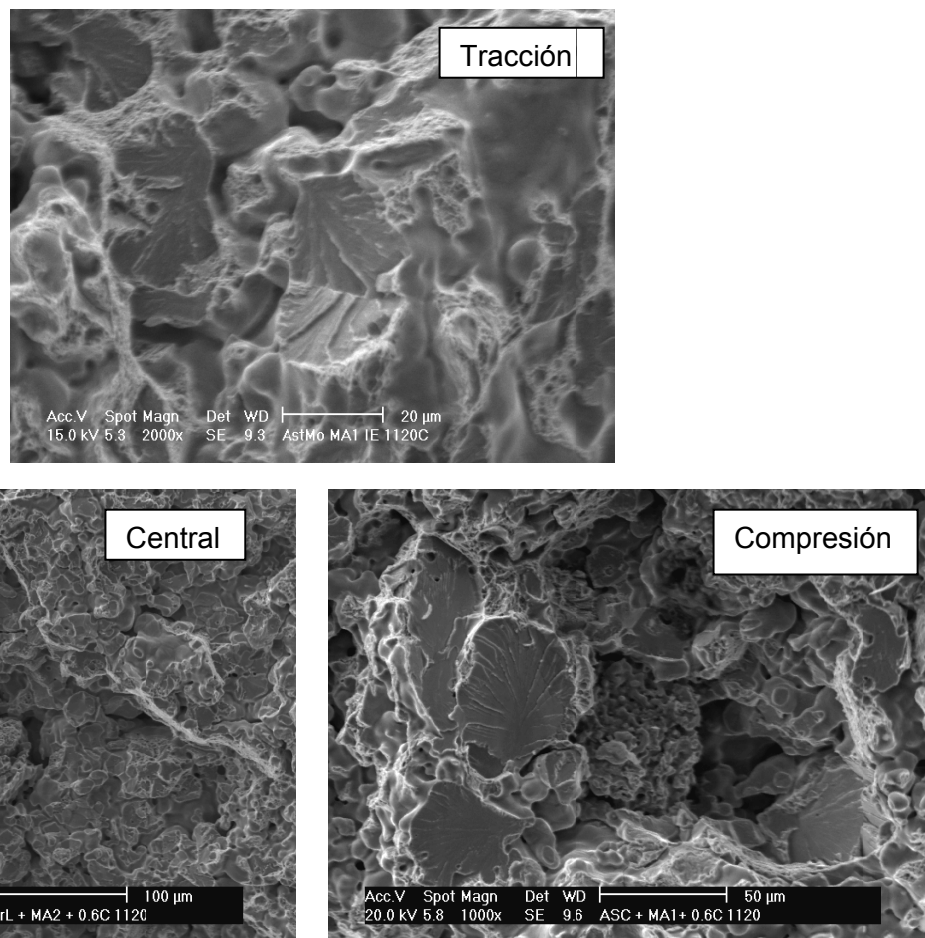


Figura 5.15 Micrografías MEB representativas de la fractografía de las probetas de impacto. Ejemplos mostrados para los sistemas $\text{FeMo}_{\text{AM45}}$ y $\text{FeCr}_{\text{AM240}}$ y Fe_{AM45}

No obstante, dentro de las tres zonas de la superficie si se observan ciertas diferencias. El área sometida a esfuerzo de tensión sufre una deformación plástica mayor siendo el micromecanismo de fractura predominante es la coalescencia de microvacíos, por lo tanto de carácter dúctil. Por otro lado, en la zona de compresión, existe un aumento de la fractura por planos de clivaje, es decir, que aumenta la fragilidad del mecanismo de fractura.

En todos los sistemas se observó que las zonas más frágiles, las asociadas a los planos de fractura por clivaje, la concentración local de Mn era alta, es decir, que localmente, las partículas de aleación maestras suponen un aumento de la dureza.

5.5 Conclusiones parciales

La adición de las diferentes aleaciones maestras a los sistemas base Fe_{BASE} , $\text{FeCr}_{\text{BASE}}$ y $\text{FeMo}_{\text{BASE}}$, activa los procesos en los que existan mecanismos de transporte de masa. Por ejemplo, en la sinterización la densificación se producirá a menores temperaturas y además la contracción final será mayor, ya que la adición de polvo con una alta concentración de defectos favorecerá el movimiento de los átomos cuando se active térmicamente el sistema.

Las partículas de aleación maestra, que están muy deformadas plásticamente, no afectan al proceso de compactación. La recuperación elástica de los sistemas con aleación maestra es ligeramente mayor, pero al añadir sólo 2% de partículas aleadas mecánicamente, el efecto global es prácticamente nulo.

Una alta contracción durante la sinterización, lejos de ser la situación ideal, puede suponer un problema de estabilidad dimensional. Los sistemas que contienen Mn forman un pequeño porcentaje de fase líquida durante la sinterización que produce un hinchamiento. De hecho, en el sistema $\text{FeCr}_{\text{AM45}}$ el efecto de hinchamiento del Mn contrarresta la contracción producida durante la sinterización, y en los sistemas $\text{FeMo}_{\text{AM45}}$ y $\text{FeMo}_{\text{AM240}}$, la variación dimensional es prácticamente inexistente. Por tanto, en estos sistemas, la adición de la aleación maestra ha supuesto una ganancia en la estabilidad dimensional, ya que no se producen cambios dimensionales durante la sinterización.

En cuanto a las propiedades microestructurales la adición de aleaciones maestras obtenidas mediante molienda mecánica se han visto modificadas de dos modos:

- Aparecen regiones de martensita homogéneamente distribuidos a lo largo de la microestructura, lo que supone un aumento de la dureza global y en la tenacidad del sistema. Estas alteraciones de la microestructura base se deben al aumento de templabilidad local producido por la presencia de Mn, que difunde localmente alrededor de las partículas de aleación maestra.
- En estas mismas zonas, debido a la formación de una fase líquida excesiva, se produce una porosidad secundaria grande, que rodea a la partícula inicial de aleación maestra, que en ciertos casos no ha logrado difundir en el material base. En estos casos, se forma una partícula en la que han precipitado sulfuros de Mn (MnS) y que tiene una estructura altamente porosa.

Las propiedades mecánicas aumentan en el sistema Fe_{BASE} tras la adición de aleación maestra. Puesto que este caso, el material base consta de una microestructura ferrítico-perlítica, la formación de pequeñas zonas martensíticas hace que la respuesta mecánica sea mejor. Por el contrario, en los sistemas sinterizados base pre-aleados FeCr y FeMo , la mejoría esperada tras la adición de la aleación maestra es muy pequeña y menor a la esperada. En estos casos, al partir de una microestructura con buenas propiedades mecánicas, las mejoras que deberían llevar asociada la adición de aleación maestra se ven contrarrestadas por la presencia de la porosidad secundaria que se produce en los alrededores de algunas de las partículas de aleación maestra y por la morfología poco densa de éstas últimas. Esto produce que localmente existen zonas muy poco densas y que resulten en un detrimento de las propiedades mecánicas globales.

BIBLIOGRAFÍA

1. German, R.M., *Powder Metallurgy & Particulate materials processing*. 2005, Princeton: MPIF. pp. 188-198.
2. Savitskii, A., *Liquid-phase sintering of the systems with interacting components*. Advanced Science and Technology of Sintering, 1999: p. 19-28.
3. Danninger, H., et al., *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 23-32.
4. Lepera, F.S., *Improved Etching Technique to Emphasize Martensite and Bainite in High-Strength Dual-Phase Steel*. Journal of Metals, 1980. **32**(3): p. 38-39.
5. Yu, H., et al., *Morphology and precipitation kinetics of MnS in low-carbon steel during thin slab continuous casting process*. Journal of Iron and Steel Research International, 2006. **13**(5): p. 30-36.
6. Yaguchi, H., *Better use of MnS inclusions in improving machinability of steels*. Progress of Machining Technology, Proceedings, 2006: p. 485-489.
7. Valdez, M.E., Y. Wang, and S. Sridhar, *MnS precipitation behavior in re-sulfurized steels with intermediate levels of sulfur*. Steel Research International, 2005. **76**(4): p. 306-312.
8. Staffansson, L.I., *Mn-Mns Phase-Diagram*. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 1976. **7**(1): p. 131-134.
9. Ohtani, H., K. Oikawa, and K. Ishida, *Optimization of the Fe-rich Fe-Mn-S ternary phase diagram*. High Temperature Materials and Processes, 2000. **19**(3-4): p. 197-210.
10. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
11. Sulowski, M., *Sintered PM manganese steels*. Archives of Metallurgy and Materials, 2006. **51**(2): p. 227-236.
12. Šalak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. First Edition ed. 1995: Cambridge International Science Publishing.
13. Bocchini, G.F., *The influence of porosity on the characteristics of sintered materials*. International Journal of Powder Metallurgy, 1986. **22**(3): p. 185-192.
14. Bocchini, G.F., *Influence of process parameters on precision of PM parts*. Powder Metallurgy, 1985. **28**(3): p. 155-165.

Capítulo 6: Tratamientos térmicos de los sistemas de aleación modificados

Índice de contenidos

6 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS SISTEMAS DE ALEACIÓN MODIFICADOS.....	161
6.1 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN M_s	161
6.1.1. <i>Sistemas $FeCr_{BASE}$ y $FeMo_{BASE}$</i>	161
6.1.2 <i>Sistemas Prototipo, Fe_{BASE} y $FeCr$.</i>	162
6.2 ASPECTOS MICROESTRUCTURALES	164
6.2.1 <i>Efecto del “sinter-hardening”</i>	164
6.2.2 <i>Efecto del temple bainítico</i>	167
6.3 COMPORTAMIENTO MECÁNICO	168
6.4 COMPORTAMIENTO FRENTE AL DESGASTE	170
6.4.1 <i>Fricción</i>	170
6.4.2 <i>Desgaste</i>	171
6.5 CONCLUSIONES PARCIALES.....	175
BIBLIOGRAFÍA	177

6 TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LOS SISTEMAS DE ALEACIÓN MODIFICADOS

En este apartado se discutirán los principales resultados obtenidos tras la realización de los tratamientos térmicos de endurecimiento (hardening) y de temple bainítico (austempering) en los sistemas modificados mediante la adición de aleaciones maestras con Mn. Por otro lado, se realizaron los mismos tratamientos a los prototipos desarrollados por Höganäs, cuyo elemento común en la presencia en torno a 1% de Mn.

La discusión de basa en la capacidad de estos sistemas a ser tratados térmicamente, y en los casos en los que se pueda llevar a cabo de una manera satisfactoria dichos tratamientos, la caracterización se realizará en base a las principales propiedades microestructurales, mecánicas y la respuesta frente a desgaste.

6.1 Determinación de la temperatura de transición M_s

Para la determinación de las temperaturas de transición B_s y M_s se tomaron dos rutas distintas, primero a través de ciclos térmicos realizados a escala laboratorio en un dilatómetro con horno de inducción, y en un segundo lugar se extrapolaron dichas dilatometrías a escala industrial mediante la determinación de dichas temperaturas en un horno de alto vacío.

En los sistemas prototipo, Fe_{BASE} y $FeCr$, la determinación de la temperatura de transición martensítica se llevó a cabo durante la etapa de enfriamiento del ciclo de sinter-hardening, mientras que los sistemas basados en $FeCr_{BASE}$ y $FeMo_{BASE}$, se determinaron tanto B_s como M_s mediante ciclos térmicos realizados en un dilatómetro con horno de inducción.

6.1.1. Sistemas $FeCr_{BASE}$ y $FeMo_{BASE}$

Mediante la realización de dilatometrías, además de poder alcanzar la temperatura máxima del ciclo en pocos minutos, se logran índices de enfriamiento muy rápidos. En los ensayos realizados se llevaron a cabo enfriamientos a 1, 2, 3, 4.5 y 6°C/s. El objetivo de usar diferentes velocidades de enfriamiento es la correcta determinación de M_s , ya que en todos los sistemas no se registrará el cambio de pendiente a la misma velocidad de enfriamiento.

En la Figura 6.1 se muestra una de las dilatometrías obtenidas para el sistema de aleación $FeMo_{AM240}$. Se han representado tres variables, la temperatura del ciclo, la señal correspondiente a la variación dimensional y la derivada de ésta.

Según se muestra en la Tabla 6.1, en todos los casos, para los sistemas $FeMo$ se obtuvieron temperaturas de transición en torno a 320°C y en el sistema $FeCr_{BASE}$ las temperaturas de transición se encuentran entre 280 y 300°C, con lo que, la templabilidad de los sistemas ha sido lo suficientemente alta como para alcanzar la transformación martensítica

Las temperaturas obtenidas experimentalmente difieren de las calculadas a partir de la ecuación de Andrews¹. Dicha discrepancia, proviene de la existencia de poros, parámetro que no contempla esta aproximación. La aplicación de tratamientos térmicos en sistemas sinterizados está muy influenciada por la porosidad ya que ésta supone una disminución de la conductividad térmica del material. De acuerdo a la ecuación eq.6.1, que relaciona la conductividad del sistema sinterizado (k) con la de su equivalente completamente denso (k_{td}) y la porosidad (ϵ), y considerando por ejemplo una porosidad de 10%, la conductividad térmica del material cae un 20%.

¹ $M_s = 539^\circ\text{C} - 423(\%C) - 30.4(\%Mn) - 12.1(\%Cr) - 17.7(\%Ni) - 7.5(\%Mo)$

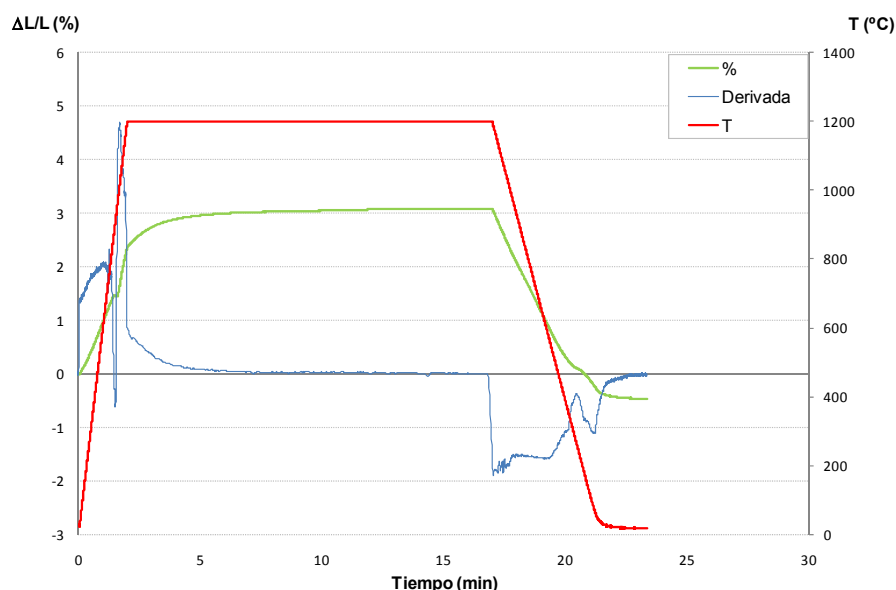


Figura 6.1 Dilatometría del sistemas con aleación maestra FeMo_{AM240} para el cálculo de la temperatura de transición M_s . Velocidad de enfriamiento 3 °C/s.

eq.6.1 [1]

$$k = k_{fd} \cdot (1 - 2 \cdot \varepsilon)$$

Tabla 6.1. Composición química y temperaturas de transición registradas en la etapa de enfriamiento de las dilatometrías realizadas en el dilatómetro con horno de inducción. *Temperaturas calculadas a partir de la ecuación de Andrews $M_s = 539^\circ\text{C} - 423(\%C) - 30.4(\%Mn) - 12.1(\%Cr) - 17.7(\%Ni) - 7.5(\%Mo)$.

Material	Composición	M_s (°C)	$M_{s\text{Andrews}}^*$ (°C)	Vel. Enfriamiento (°C/s)
FeCr _{BASE}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 0.6C	281	261	3
FeCr _{AM45}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	297	231	2
FeCr _{AM240}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	300	231	2
FeMo _{BASE}	Fe + 1.5Mo + 0.6C	335	274	3
FeMo _{AM45}	Fe + 1.5Mo + 1Mn + 0.6C	354	244	4.5
FeMo _{AM240}	Fe + 1.5Mo + 1Mn + 0.6C	348	244	4.5

6.1.2 Sistemas Prototipo, Fe_{BASE} y FeCr.

Mediante la disposición de un termopar en el núcleo de las probetas se pudo registrar en cada momento del ciclo térmico la temperatura real de la probeta. De este modo, un cambio de la pendiente de esta señal se corresponde con la temperatura de transición. En la Figura 6.2 se recoge un ejemplo para el caso de los sistemas FeCr_{AM45} y FeCr_{AM240}.

En este caso se hizo un tratamiento térmico combinado de sinterización y endurecimiento posterior, es decir, se sinterizó a 1250°C y el enfriamiento se realizó con una presión igual a 8 bar la cual produjo un enfriamiento a aproximadamente 5 °C/s. Al registrar la temperatura en cada instante, en el momento en que se produzca un cambio de fase, la pendiente de la temperatura

con el tiempo cambiará, puesto que la conductividad térmica del sistema también lo hará. En la Tabla 6.2 se recogen las temperaturas de transición (T_t) de fase registradas, junto con sus composiciones, de los sistemas prototipo, Fe_{BASE} y $FeCr_{BASE}$.

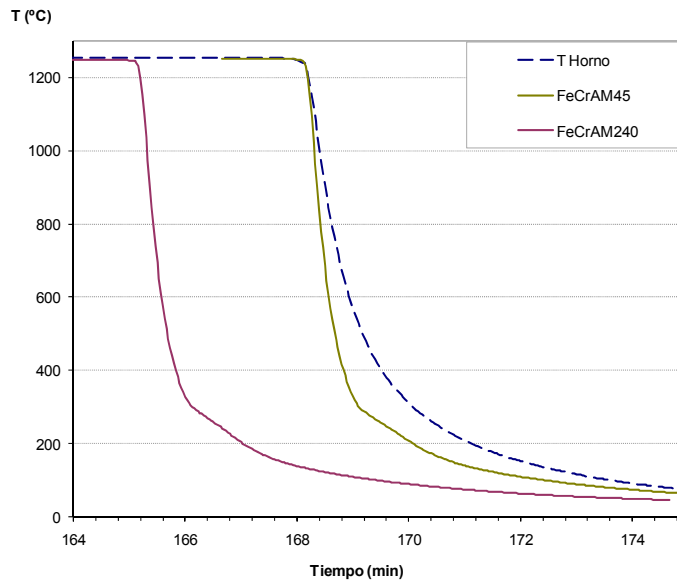


Figura 6.2 Determinación de la temperatura de transición M_s en los sistemas basados en $FeCr_{BASE}$ mediante el registro de la temperatura de las probetas dentro del horno de sinterización.

Tabla 6.2. Composición química y temperaturas de transición registradas en la etapa de enfriamiento del tratamiento de sinterización y endurecimiento de los sistemas considerados

Material	Composición	T de transición (°C)	$M_{s_{Andrews}}$ (°C)
P1	Fe + 0.8Mn + 0.6C	645	261
P2	Fe + 0.80Mn + 1Cr + 0.6C	320	249
P3	Fe + 1.2Mn + 0.2Cr + 0.6C	500-520	246
P4	Fe + 0.7Mn + 1.2Cr + 0.4Mo + 0.4Ni + 0.6C	300	239
Fe_{BASE}	Fe + 0.6C	650	285
Fe_{AM45}	Fe + 1Mn + 0.6C	630	255
Fe_{AM240}	Fe + 1Mn + 0.6C	630	255
$FeCr_{BASE}$	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 0.6C	280	265
$FeCr_{AM45}$	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	300	235
$FeCr_{AM240}$	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	300	235

Todos los sistemas fueron tratados siguiendo el mismo ciclo térmico. Las diferentes temperaturas de transición registradas dan una idea de la diferente templabilidad de los sistemas estudiados. En los sistemas P1, P3 y todos los basados en Fe_{BASE} sufrieron una transformación de fase a temperaturas superiores a 500°C . De acuerdo con las temperaturas teóricas de transición de fase para sistemas de aleación similares a éstos (Tabla 6.1) y con las velocidades de enfriamiento empleadas, dichas temperaturas no se corresponden con la transición martensítica. En todo caso podría ser la temperatura de transición bainítica pero lo más probable es que se trate, sobre todo en los sistemas con una temperatura de transición mayor que 600°C , de la formación de perlita.

Aunque estas presunciones se corroborarán posteriormente con el estudio metalográfico de cada uno de los sistemas tratados térmicamente, se puede ya afirmar que los elementos de aleación de estos materiales no aumentan la templabilidad lo suficiente como para llevar a cabo el tratamiento de endurecimiento propuesto.

Por el contrario, tanto en los sistemas prototipo P2 y P4, como en los sistemas modificados con aleación maestra basados en $\text{FeCr}_{\text{BASE}}$, se registró una temperatura de transición de fase en torno a 300°C . En este caso, de acuerdo a la literatura, esta sí que puede tratarse de la temperatura a la que se produce la transformación martensítica.

La composición química de los sistemas en los cuales la transición tuvo lugar a temperaturas relativamente bajas, tiene en común la presencia de Mo, Cr y Mn. Estos elementos aumentan la templabilidad de los aceros con los mayores factores de multiplicación [2-11]. Es decir, que desplazan las curvas TTT de los sistemas lo suficiente como para que el enfriamiento con una presión de N_2 de 8 bar baste para alcanzar la temperatura de transición M_s .

6.2 Aspectos microestructurales

6.2.1 Efecto del “sinter-hardening”

Mediante el estudio de las microestructuras tanto tras el tratamiento de sinterización y endurecimiento como tras las dilatometrías, se pretende determinar de una forma inequívoca cuál ha sido la transformación de fase que ha tenido lugar durante el enfriamiento.

Observando las micrografías de la Figura 6.3 se puede afirmar que efectivamente, en los sistemas P1, P3, Fe_{BASE} y Fe_{AM240} tras cualquiera de ambos procesos para la determinación de M_s empleados, no se ha alcanzado la transformación martensítica. Es decir, la templabilidad de estos aceros no es lo suficientemente alta como para alcanzar su M_s con la velocidad de enfriamiento empleada.

En los sistemas P1, Fe_{BASE} y Fe_{AM240} la microestructura es predominantemente perlítica, con pequeñas zonas de martensita en el caso del sistema Fe_{AM240} . En el sistema P3 la microestructura base es bainítica superior con pequeños islotes de perlita muy fina. De ahí que la temperatura de transición obtenida sea ligeramente inferior al de resto de sistemas, es decir, que al aumentar el contenido de Mn hasta 1.2% y en combinación con el Cr, se aumenta la templabilidad del acero con respecto a los sistemas P1, Fe_{BASE} y Fe_{AM240} , pero no lo suficiente como para alcanzar la temperatura de inicio de la transformación martensítica. Para el sistema Fe_{AM45} se obtuvieron los mismos resultados que para el sistema Fe_{AM240} , por este motivo no se muestran sus microestructuras ya que no aportan información relevante.

En todos los casos el Mn proveniente de las partículas de aleación maestra hace que la templabilidad en sus alrededores sea mucho mayor que en el resto de la probeta, con lo que se favorece la formación de martensita.

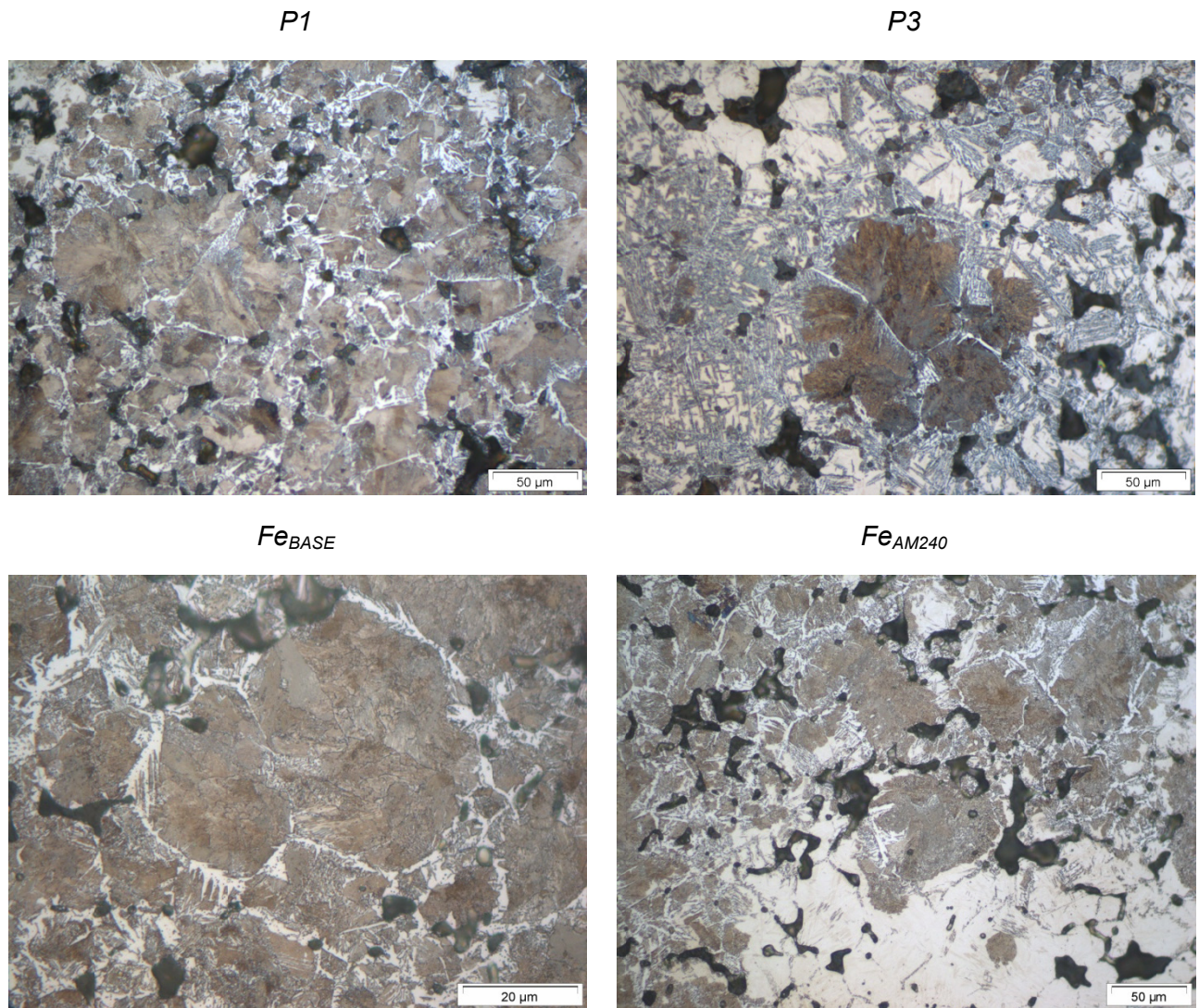


Figura 6.3 Micrografías de los sistemas P1, P3, Fe_{BASE} y Fe_{AM240} tras el tratamiento térmico de endurecimiento (hardening). Ataque químico 4%Picral: 1% Na_2SO_4

Pero no sólo son los elementos de aleación los que determinan la consecución o no de la temperatura M_s con un tratamiento térmico, ya que como se dijo anteriormente, la porosidad también juega un papel importante (eq.6.1). De este modo, para valores típicos de densidad (90% de la densidad total) de estos sistemas sinterizados a 1120°C, se tendría una pérdida de conductividad igual a 20%.

Por el contrario, los sistemas basados en FeCr y FeMo y los sistemas prototipo P2, P4, las bajas temperaturas determinadas efectivamente corresponden con la temperatura de transición martensítica, tal y como demuestran las micrografías mostradas en la Figura 6.4. En todos los casos se obtuvieron microestructuras completamente martensíticas, favorecida por los elementos de aleación Cr, Mo y Mn que aumentan la templabilidad del sistema. Asimismo, en los sistemas con aleación se observaron de nuevo las inclusiones provenientes de las partículas de aleación maestra, con fenómenos parecidos que en el caso de la sinterización, es decir, porosidad secundaria circundante pero en estos casos la morfología de estas zonas es mucho más homogénea.

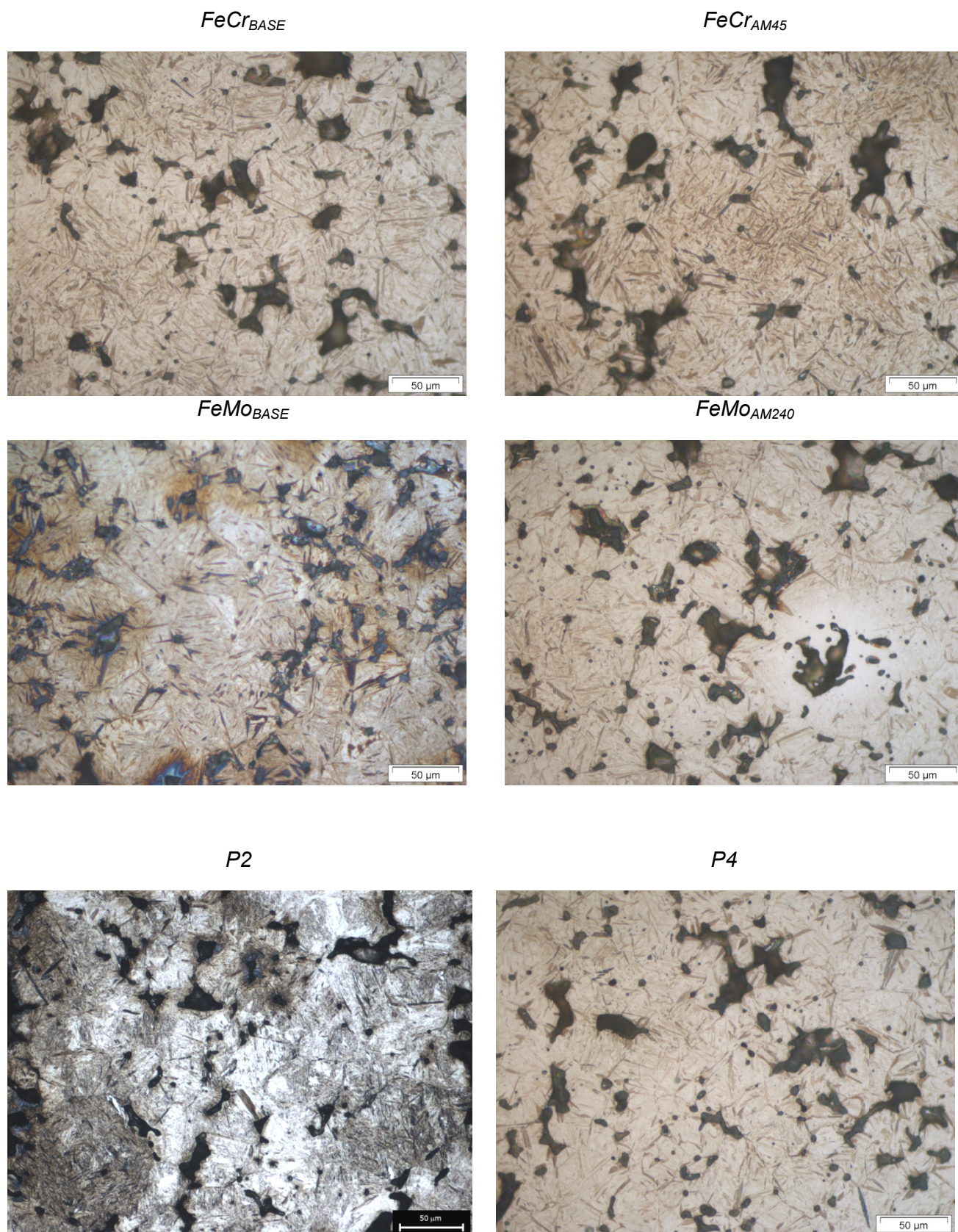


Figura 6.4 Micrografías de los sistemas modificados $FeCr_{BASE}$, $FeCr_{AM45}$, $FeMo_{BASE}$ y $FeMo_{AM240}$ y los sistemas prototipo P2 y P4 tras el tratamiento térmico de endurecimiento (hardening). Ataque químico sistema P2 4% Picral, y del sistema P4 4%Picral: 1% Na_2SO_4

6.2.2 Efecto del temple bainítico

Una vez determinados cuáles de los sistemas son aptos para someterlos al tratamiento térmico de temple bainítico, se llevó a cabo éste siguiendo el mismo ciclo térmico que en el caso del tratamiento de endurecimiento, pero esta vez, el enfriamiento se realizó hasta una temperatura igual a $M_s + 20^\circ\text{C}$, con la finalidad de obtener una microestructura predominantemente de bainita inferior.

La consecución satisfactoria de la microestructura deseada tras el temple bainítico queda demostrada con las micrografías mostradas en la Figura 6.5.

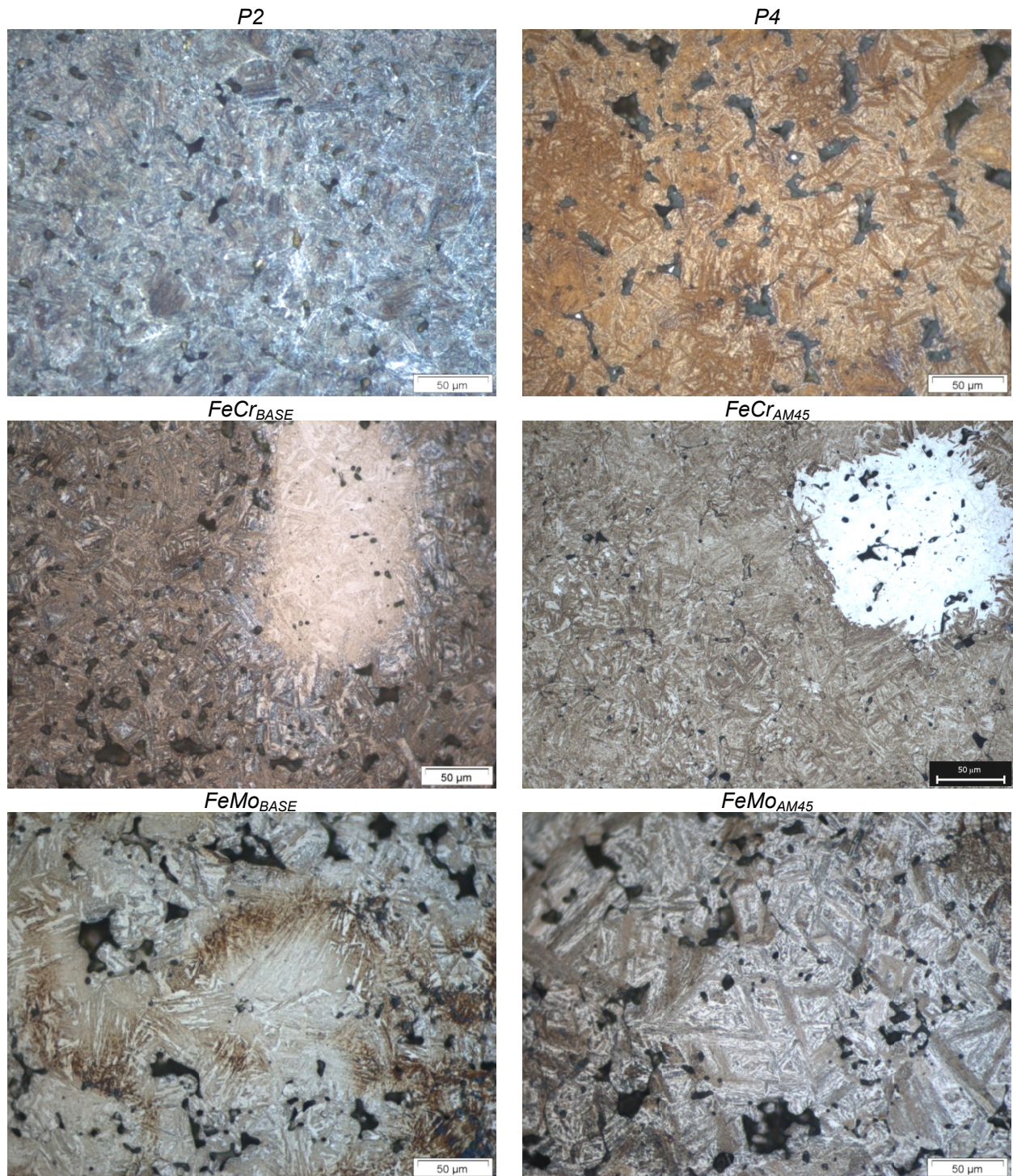


Figura 6.5 Micrografías de los sistemas P1, P3, FeCr_{BASE}, FeCr_{AM45}, FeMo_{BASE} y FeMo_{AM45} tras el tratamiento térmico de temple bainítico (austempering). Ataque químico 4% Picral: 1% Na₂SO₄

En todos los casos la microestructura obtenida fue de bainita inferior muy fina, solamente interrumpida por la aparición de islotes martensíticos en aquellos sistemas con aleación maestra. Como se ha visto hasta el momento, independientemente del tratamiento llevado a cabo, ya sea sinterización, endurecimiento o temple bainítico, las partículas de aleación maestras siempre llevan asociado un aumento elevado de la templabilidad local. Además, en el caso de los tratamientos térmicos, al producirse enfriamientos mucho más rápidos que en el caso de la sinterización, la obtención de martensita en estas zonas está aún más potenciada.

La obtención de microestructuras mixtas de bainita inferior, dura y tenaz, con martensita cuya dureza es considerablemente mayor, es muy prometedora en cuanto a propiedades mecánicas se refiere.

A partir de este momento el estudio prosigue con los sistemas que fueron sometidos de manera satisfactoria a ambos tratamientos térmicos.

6.3 Comportamiento mecánico

Con el fin de validar los sistemas fabricados mediante la adición de aleaciones maestras y compararlos posteriormente con sistemas prototipo de composiciones químicas similares, se estudiaron las principales propiedades mecánicas (Tabla 6.3).

Tras el tratamiento térmico de endurecimiento, al realizarse un temple martensítico, la dureza tendrá un valor alto. Dicho valor debería caer ligeramente en el caso de los sistemas tratados mediante el temple bainítico.

De hecho, los sistemas bainíticos, mostraron una microdureza en torno a 400 HV0.1, que se encuentra en la parte alta del intervalo de durezas correspondiente a la bainita. Obviamente, los sistemas martensíticos dieron microdurezas mucho más elevadas, en torno a 600 HV0.1.

Tabla 6.3. Propiedades mecánicas de los sistemas de aleación modificados con aleación maestra tras los tratamientos térmicos de "sinter-hardening" (H) y temple bainítico (A).

Sistema	Tratamiento	Rm (MPa)	L.E. (MPa)	% ε
FeCr _{BASE}	H	918	918	0.12
	A	835	723	0.93
FeCr _{AM45}	H	522	522	0.04
	A	800	690	0.68
FeCr _{AM240}	H	597	597	0.06
	A	803	680	0.67
FeMo _{BASE}	H	1025	906	0.34
	A	702	630	0.64
FeMo _{AM45}	H	882	860	0.24
	A	665	598	0.47
FeMo _{AM240}	H	825	833	0.21
	A	651	604	0.29

Los valores de límite elástico son altos y en algunos casos han doblado su valor con respecto al estado sinterizado, tal y como se observa en la Figura 6.6.

La principal ventaja de los tratamientos térmicos realizados es que las propiedades se obtienen tras un proceso en un solo paso. Por lo tanto la implementación industrial está favorecida.

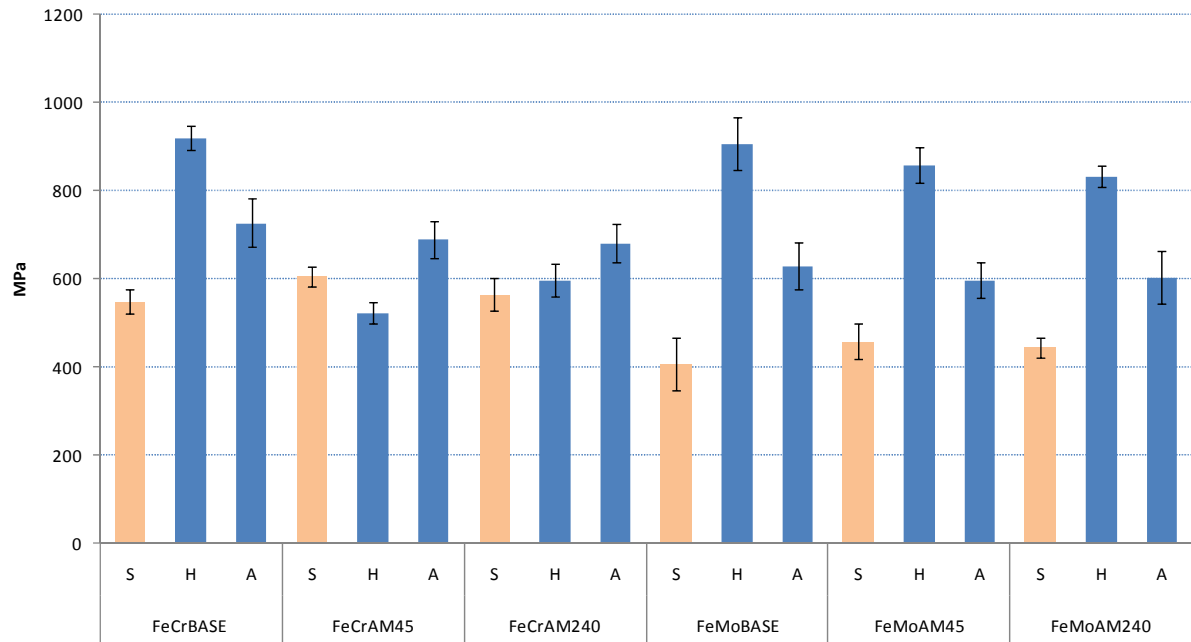


Figura 6.6 Comparación del límite elástico de los sistemas con aleación maestra obtenido tras los tratamientos (*H* sinterhardening y *A* sinteraustempering) térmicos con el obtenido tras la sinterización (*S*).

Finalmente, en la Figura 6.7 se comparan las propiedades mecánicas obtenidas tras la sinterización y tras los tratamientos térmicos de un solo paso, con los valores de propiedades definidos en los objetivos correspondientes a sistemas de baja aleación ya desarrollados.

Tanto los valores de resistencia a tracción como los de límite elástico de los sistemas sinterizados modificados con aleación maestra, se encuentran dentro del rango de valores marcados como objetivo. Obteniendo incluso valores mayores. Por otro lado, se han mejorado los valores de deformación en todos los casos, pasando de un intervalo de 2-4% a uno 4-7%.

Por otro lado, la modificación de la microestructura tras los tratamientos térmicos ha dado como resultado un aumento considerable en la resistencia a tracción y en el límite elástico. Superando en cada caso los valores objetivo. Por el contrario, el aumento de resistencia ha sido acompañado por una disminución de la deformación, hasta valores en torno al 1%.

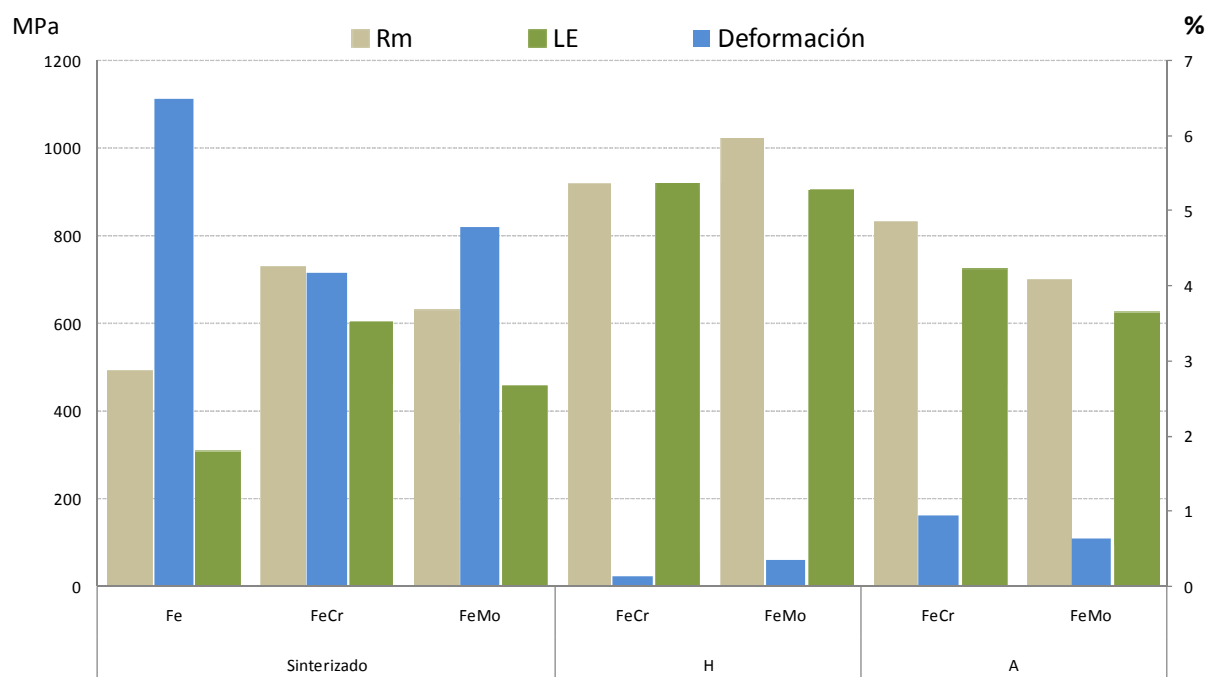


Figura 6.7. Propiedades mecánicas de los sistemas tras las sinterización (S) y tras los tratamientos térmicos de sinterhardening (H) y sinteraustempering (A). Las propiedades mecánicas de los sistemas ABA ya desarrollados planteados como objetivo eran Rm (500-700 MPa), L.E. (300-500 MPa) y deformación (2-3.5 %)

6.4 Comportamiento frente al desgaste

6.4.1 Fricción

Las micrográficas mostradas anteriormente demuestran que tras los tratamientos térmicos los sistemas están compuestos por martensita que otorga dureza y una bainítica que, aún siendo ligeramente menos dura que la martensita, hace que el material tenga mayor tenacidad.

En los sistemas que fueron sometidos al temple bainítico coexisten ambas fases. Esta combinación de fases duras y tenaces hace que sean materiales con buenas perspectivas a ser resistentes en aplicaciones en las que se produzca desgaste.

En el estudio del ensayo de desgaste es esencial conocer el o los mecanismos de desgaste que tienen lugar durante el proceso. La teoría [12] define 4 mecanismos principales, el desgaste por adhesión, la tribo-oxidación, el mecanismo de abrasión y la fatiga superficial. Aunque estos mecanismos tienen características diferenciadoras lo más habitual es que se den de manera combinada.

Para la determinación del mecanismo de desgaste el primer parámetro que se estudia es el coeficiente de fricción. Este parámetro, aunque en el caso ideal sólo depende de las fuerzas normal y tangencial que se dan durante el proceso, en la realidad depende de las condiciones de deslizamiento y en manera particular del estado superficial de los cuerpos puestos en contacto. Es decir, de la rugosidad, de las características del óxido superficial y de la posible presencia de estratos adsorbidos.

En todos los casos estudiados, la evolución de dicho coeficiente se caracteriza por ser lineal y constante en torno a 0.6. Se ha visto que la influencia tanto del sistema como del tratamiento térmico es prácticamente imperceptible. Además la carga aplicada, 100 o 200 N, tampoco supone

una influencia importante en cuanto al coeficiente de fricción. Este hecho permite hacer una primera aproximación que sugiere un mecanismo de desgaste combinado de adhesión y oxidación abrasiva.

Aunque la evolución del coeficiente de fricción en todos los casos es lineal, se observan pequeños saltos cuantitativos a lo largo de toda la distancia recorrida. Esta oscilación en torno al valor medio es propia de sistemas de desgaste que presentan un alto trabajo de adhesión y velocidades de ensayo relativamente bajas. En los casos estudiados, se puede notar claramente como el coeficiente de fricción oscila alrededor del valor medio. Este fenómeno se conoce como “stick-slip” (Figura 6.8). Dicho fenómeno tiene su origen en el elevado trabajo de adhesión y una velocidad de giro relativamente baja que hacen que aumente la duración de los contactos entre las asperezas, favoreciendo la formación de uniones tenaces que provocan un aumento brusco del coeficiente de fricción. Bajo la acción de la fuerza tangencial aplicada, dichas uniones se separan y la velocidad del sistema aumenta improvisadamente. Las uniones que se crean justo después de la separación momentánea, evidentemente son mucho menos tenaces y por tanto la fricción cae. Por tanto, el fenómeno de “stick-slip” se produce sólo en el área de contacto entre material y contra-material, aunque está también influenciado por la rigidez del sistema de medida empleado para el registro de la fricción que puede bien acentuar o disminuir las oscilaciones.

El fenómeno de “stick-slip” ha sido muy acusado en todos los sistemas menos en el caso de los sistemas basados $\text{FeMo}_{\text{BASE}}$, que coinciden con los sistemas de mayor dureza.

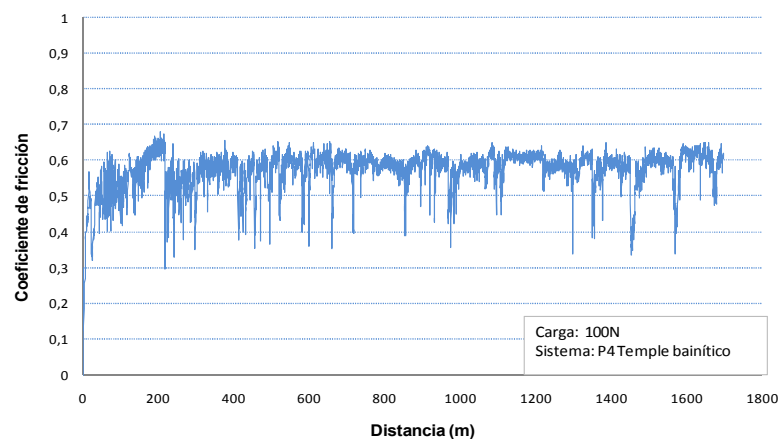


Figura 6.8. Ejemplo del fenómeno de “stick-slip” ocurrido durante el ensayo de desgaste.

6.4.2 Desgaste

El segundo parámetro de interés es el coeficiente de desgaste que se recoge en la Tabla 6.4. Según Williams [13] el desgaste se califica como moderado cuando W tiene un valor $< 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. En todos los casos estudiados dicho coeficiente es al menos un orden de magnitud mayor con lo que el desgaste ha sido moderado-alto. No obstante, el disco usado como contramaterial también sufrió pérdidas de peso, con lo que no sólo se desgastaba el sistema estudiado, sino que también el contramaterial. Este hecho, junto a que las composiciones químicas de ambos son muy similares, supondrá un problema a la hora de estudiar los fragmentos que se generan durante el proceso de desgaste, ya que aumenta la dificultad para discernir qué fragmentos pertenecen a qué parte del sistema.

Se observa que para una misma composición el desgaste disminuye cuanto mayor es la carga. Esto se debe a que a la carga aplicada está asociado un endurecimiento superficial por deformación y densificación superficial.

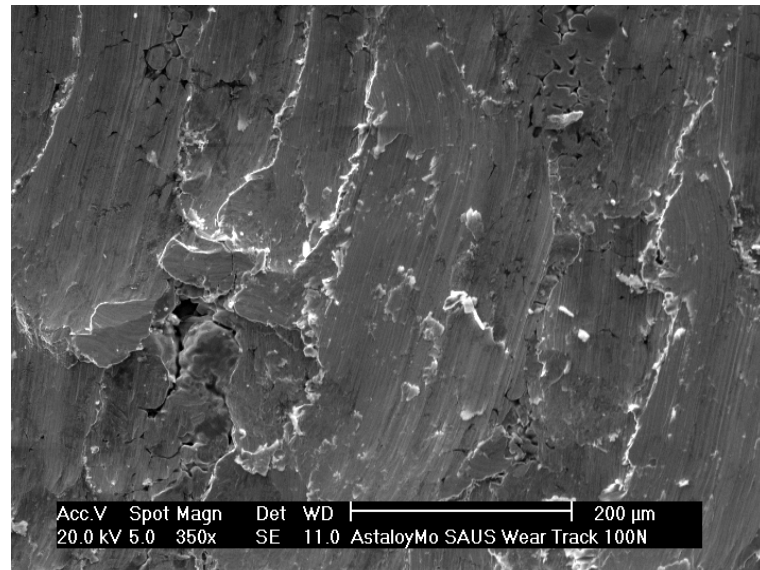
Con los tratamientos térmicos se ha logrado reducir de una manera eficiente la intensidad del desgaste en los aceros considerados, siendo este efecto más pronunciado para cargas altas, lo que está en concordancia con los trabajos [14, 15]. Además, las microestructuras mixtas aseguran un coeficiente de desgaste moderado, y en condiciones severas de desgaste (carga de 200 N), incluso comparable al que se conseguiría tras el sinterhardening. Si bien, son muchas más duras, tienen mayor riesgo de distorsión las piezas y disminución de tolerancias.

Se puede observar que el mecanismo de desgaste dominante ha sido la y la oxidación abrasiva adhesión (Figura 6.9). Dicho mecanismo ocurre cuando se dan fenómenos de deformación plástica y de adhesión entre las asperezas que se encuentran en la superficie de contacto. Pero aparte de estos fenómenos, durante el desgaste por adhesión los fragmentos que se producen no abandonan de manera inmediata, sino que permanecen atrapados entre el material y el contramaterial mezclándose con otros fragmentos provenientes del contramaterial, formando lo que se llama estrato tribológico.

Paralelamente, el ambiente en el que se realiza el ensayo y el aumento de la temperatura en la superficie de contacto, pueden contribuir a la formación de óxidos superficiales que participan a su vez en la formación del estrato tribológico.

Tabla 6.4 Coeficiente de desgaste de los sistemas tratados térmicamente. *H* Endurecimiento y *A* Temple bainítico

Tratamiento térmico		Coeficiente de desgaste x 10 ⁻⁴ (mm ³ /Nm)	
		100 N	200 N
P2	H	-	-
	A	3.71	1.01
P4	H	0.54	0.29
	A	2.63	0.63
FeCr _{BASE}	H	-	-
	A	11.71	2.20
FeCr _{AM45}	H	0.90	0.40
	A	5.67	1.33
FeCr _{AM240}	H	2.56	0.44
	A	3.18	0.38
FeMo _{BASE}	H	0.19	1.57
	A	3.70	0.05
FeMo _{AM45}	H	0.18	1.64
	A	0.86	0.50
FeMo _{AM240}	H	1.33	1.41
	A	-	-



FeMo_{AM45} 100N (A)

Figura 6.9 Pistas de desgaste de diferentes sistemas representativas de los mecanismos de desgaste ocurridos. (A) temple bainítico

El estrado tribológico formado posee generalmente partículas de una dureza elevada, y de tamaño pequeño. No obstante, no existe aún una teoría plenamente satisfactoria que explique cómo se llega a la formación de dicho estrado. Se sabe que se forma cuando la deformación plástica acumulada en las zonas superficiales alcanza un valor crítico, que es proporcional a la ductilidad del material.

Por tanto se puede resumir que el desgaste por adhesión consta de las siguientes etapas: primero se produce una deformación plástica superficial que es seguida por una posible transferencia de fragmentos de desgaste hacia el contramaterial, formándose el estrado tribológico. Finalmente se produce la formación de fragmentos provenientes de dicho estrado.

Las micrografías MEB de los residuos generados de desgaste durante el ensayo se recogen en la Figura 6.10. Con el estudio de dichos fragmentos se puede entender mejor el mecanismo de desgaste que ha tenido lugar. Se puede concluir es que en todos los casos se encontraron dos tipos de partículas; partículas de Fe sin oxidar con morfología plana y otras, con morfología mucho más irregular compuestas por óxidos.

La presencia de los pequeños fragmentos de Fe sin oxidar supone que, aparte del mecanismo dominante de adhesión, se hayan producido fenómenos de abrasión producido por el endurecimiento superficial y por los fragmentos oxidados formados durante el proceso de desgaste.

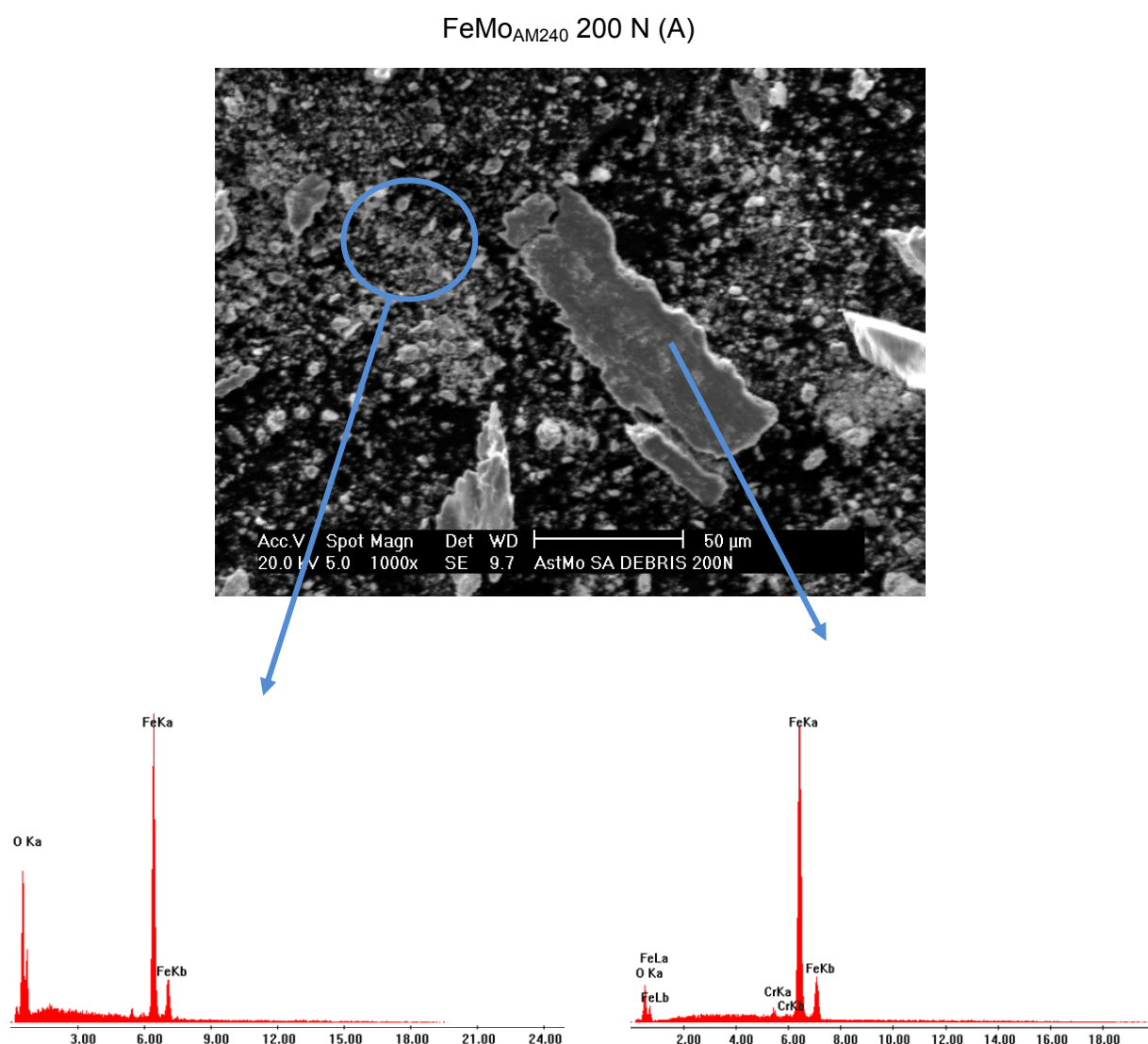


Figura 6.10 Fragmentos de desgaste del sistema FeMo_{AM240} 200 N sometido a austempering.

Por último, los fenómenos de desgaste de materiales dúctiles llevan asociado un endurecimiento superficial de la zona en contacto provocada por la densificación, es decir, se elimina la porosidad superficial.

Dicha densificación se puede observar en las micrografías sin atacar de la Figura 6.11. Se ve cómo en la superficie se ha eliminado la porosidad y además, mediante medidas de microdureza HV0.1, se corrobora el endurecimiento (proporcional a la fuerza aplicada).

Asimismo, el análisis metalográfico de las pistas de desgaste, verifica que no se han inducido transformaciones de fase por aumento local de la temperatura o por deformación.

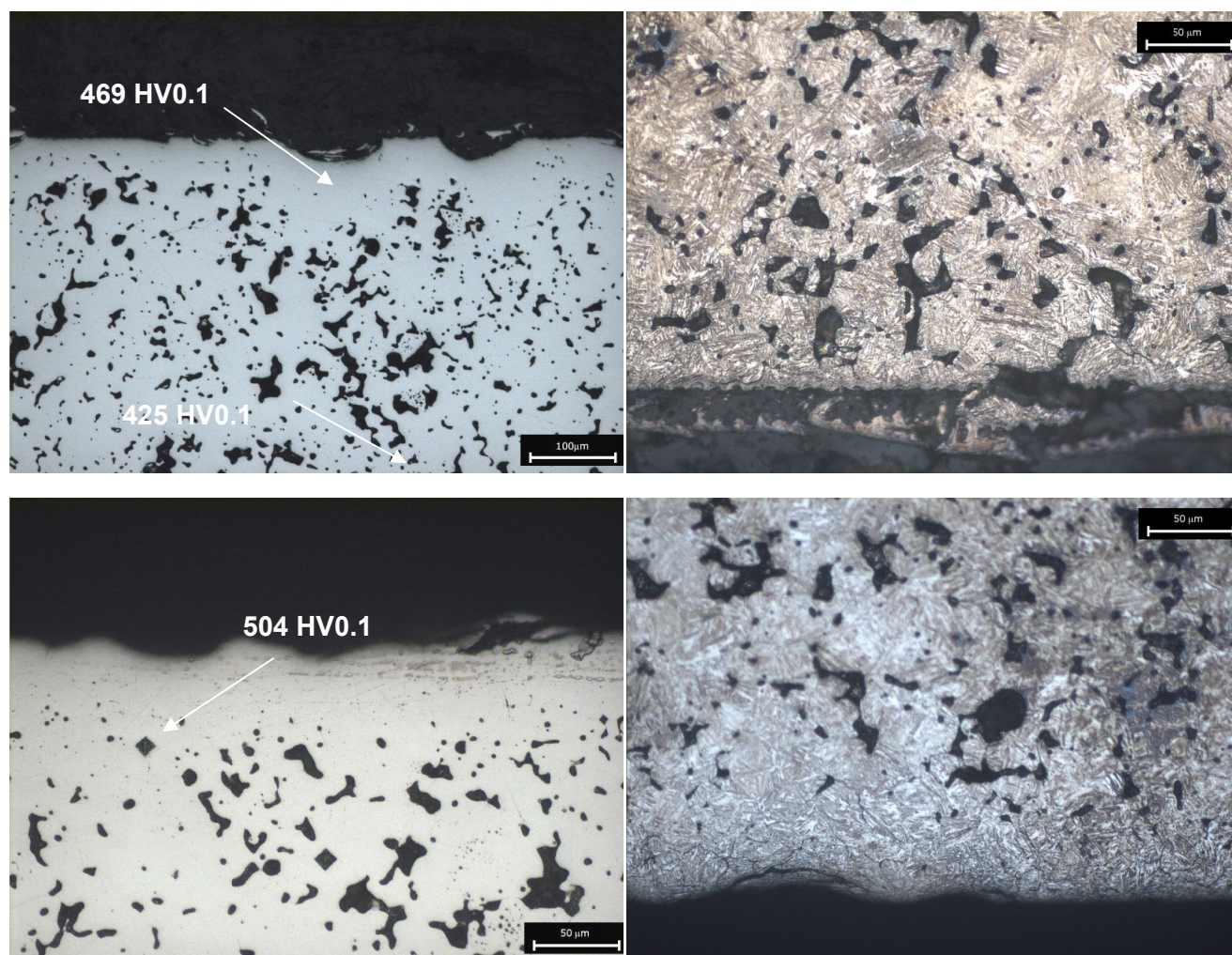


Figura 6.11 Micrografías de la sección transversal de la probeta tras el ensayo de desgaste del sistema FeMo_{AM240} tras el tratamiento de temple bainítico. *Arriba* superficie sometida a 100 N de carga. *Abajo* superficie sometida a 200 N de carga. Ataque 4% Picral

6.5 Conclusiones parciales

La posibilidad de realizar los tratamientos térmicos en el mismo horno de sinterización es una gran ventaja a la hora de implementar los procesos a escala industrial, ya que aumenta la continuidad en la producción de componentes. Se ha demostrado que tanto los sistemas prototipo P2 y P4 como los sistemas pre-aleados FeCr y FeMo modificados mediante la adición de la aleación maestra son aptos para ser procesados mediante esta ruta. Bien es verdad que, en el caso de los sistemas modificados, no ha sido la adición de aleación maestra el factor determinante para que estos sistemas puedan ser procesados mediante el proceso combinado de sinterización y tratamiento térmicos, pero sí que ha supuesto que la temperatura del tratamiento térmico sea más elevada. Es decir, el aporte extra de Mn y de partículas termodinámicamente activadas modifican las curvas TTT del sistema de modo que la temperatura de transición martensítica M_s aumenta del orden de 20°C.

La elevación de la temperatura de transición favorece la aplicación de los tratamientos térmicos ya que las condiciones de enfriamiento serán menos exigentes para la consecución de las propiedades finales deseadas.

Tanto los sistemas prototipo P1 y P3 como los basados en Fe_{BASE} no tienen la templabilidad suficiente como para alcanzar la transición martensítica con las velocidades de enfriamiento empleadas. Dicho resultado se corrobora con las temperaturas de transición detectadas, siempre

mayores que 500°C y con la microestructura. En ninguno de estos casos se obtuvo una microestructura completamente martensítica tras el tratamiento de endurecimiento.

Por otro lado, las microestructuras obtenidas en los sistemas de alta templabilidad sí que fueron las esperadas. Tras el tratamiento térmico de endurecimiento todas las microestructuras fueron completamente martensíticas con una dureza en torno a 600 HV0.1. Los sistemas sometidos al temple bainítico mostraron microestructuras compuestas predominantemente por bainita inferior y en los sistemas modificados con aleación maestra, además, se observaron islotes de martensita correspondientes precisamente a las partículas de aleación maestra. La dureza de estos sistemas estaba en torno a 450 HV0.1.

Las propiedades mecánicas han aumentado tras la aplicación de los tratamientos térmicos. Especialmente el límite elástico como la resistencia a tracción han aumentado con respecto a las propiedades del estado sinterizado. En media, se han obtenido sistemas con una resistencia a tracción de 800 MPa y un límite elástico de 700 MPa. Por el contrario, se ha producido un descenso acusado de la deformación, estando siempre por debajo del 1%.

Tras los ensayos de desgaste “block-on-disk” realizados a los sistemas tras haberlos sometidos a sendos tratamientos térmicos, se concluye que el mecanismo de desgaste dominante en todos los casos en el desgaste por adhesión aunque ha estado acompañado por desgaste por abrasión. Esto ha hecho que el coeficiente de desgaste haya sido moderado, del orden de 10^{-4} mm³/Nm.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smithells, C.J., E.A. Brandes, and G.B. Brook, *Metals Reference Book 7th Ed.* Elsevier Sci & Tech. Books ed. 1992, London, UK.
2. Krauss, G., *Heat Treatment and Processing Principles*, ed. ASM. 1990, Materials Park OH.
3. Danninger, H., et al., *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 23-32.
4. Danninger, H., *Sintering of Mo Alloyed P/M Steels Prepared from Elemental Powders .2. Mo Homogenization and Dimensional Behavior*. Powder Metallurgy International, 1992. **24**(3): p. 163-168.
5. Zendrona, M., A. Molinari, and L. Girardini, *Hardenability of low alloy sintered Mn steels*. Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: p. 625-628.
6. Sulowski, M., *Sintered PM manganese steels*. Archives of Metallurgy and Materials, 2006. **51**(2): p. 227-236.
7. Skena, C., et al., *Hardenability characteristics of P/M alloy steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 1997. **33**(7): p. 25-30.
8. Rutz, H.G., A.H. Graham, and A.B. Davala, *Sinter-hardening P/M steels*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1997, 1997: p. 83-820.
9. King, P. and B. Lindsley, *Capabilities of two chromium powder metallurgy steels for high performance applications at conventional sintering temperatures*. Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: p. 653-656.
10. Hwang, K.S., M.W. Wu, and C.C. Tsai, *High Strength Sinter-Hardening Powder Metallurgy Alloys*. Engineering Materials Iii, 2008. **51**: p. 3-9.
11. Campos, M., D. Sanchez, and J.M. Torralba, *Sintering behaviour improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and others liquid phase promoters*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143**: p. 464-469.
12. Straffelini, G., *Attrito e Usura dei Materiali*, ed. ASSIM. 2000, Trento: AMORTH.
13. Williams J.A., *Engineering Tribology*. Oxford Science Publications ed. 1998.
14. Molinari, A., et al., *Wear behaviour of diffusion and compound layers in nitrided steels*. Surface Engineering, 1998. **14**(6): p. 489-495.
15. Seung, J., et al., *Tribological characteristics of ion nitrided sintered steels*. Surface & Coatings Technology, 1999. **114**: p. 169-173.

Capítulo 7: Conclusiones finales

Se puede establecer como **conclusión final** de este trabajo de investigación, que se ha desarrollado un método de procesamiento pulvimetalúrgico mediante el cual es posible modificar sistemas de aceros de baja aleación convencionales, para obtener sistemas de altas prestaciones en un solo paso.

La modificación de los sistemas de aleación convencionales, se ha llevado a cabo mediante aleaciones maestras Fe-Mn obtenidas mediante aleación mecánica. De esta manera, se activan los procesos de transporte de masa y, en definitiva, la respuesta a los ciclos térmicos. Este resultado es consecuencia del efecto combinado de la sublimación del Mn y del aumento de los sitios de nucleación preferente que aportan las partículas con alta concentración de defectos.

Este estudio considera la optimización del proceso de obtención de las aleaciones maestras, la consolidación y validación de los sistemas obtenidos y su respuesta a los tratamientos térmicos, por lo que se pueden derivar algunas conclusiones generales de cada uno de estos apartados.

Sobre la optimización del proceso de obtención de aleaciones maestras.

- La aleación mecánica es una tecnología de procesamiento de polvos totalmente adecuada para el desarrollo de aleaciones maestras, ya que permite no sólo diseñar la composición sino también el estado, distribución, morfología y características microestructurales en consecuencia con el objetivo específico que ha de satisfacer.
- En el caso de la obtención de aleaciones maestras del sistema de aleación Fe-Mn, al producirse la aleación mecánica mediante un modelo de evolución dúctil-frágil, el proceso progresa de una forma eficaz y con una cinética mejorada respecto a otros sistemas de tipo dúctil-dúctil típicos cuando se utilizan metales.
- La presencia de Mn en el sistema modifica, además, la evolución en la formación de soluciones sólidas en la aleación maestra y transformaciones de fase, a causa de su carácter gammágeno. En este sentido, esta tesis doctoral proporciona claves que permiten entender la evolución de los fenómenos según se produce la incorporación del Mn a la red del Fe.
- En el caso de aleaciones maestras del sistema Fe-Mn, la utilización de la aleación mecánica proporciona una variable añadida con posibilidades de ser utilizada con efectos industriales. Controlando los parámetros de proceso (especialmente el tiempo de molienda), se pueden obtener partículas con Mn libre (susceptible de sublimar durante la sinterización) o con todo el Mn en solución sólida. En función de cómo se encuentre, predominarán unos fenómenos de transporte de masa u otros, modificándose las características finales del acero fabricado.
- La utilización de aleaciones maestras obtenidas por aleación mecánica, tienen un valor añadido respecto a partículas obtenidas por otras vías de procesamiento. Esto se debe, además de poder controlar la composición, al hecho de ser materiales con un nivel muy alto de defectos, particularmente favorable tras la activación térmica del sistema.
- Se ha podido evaluar la contribución al endurecimiento final de las aleaciones maestras, que tendría la formación de solución sólida y la deformación plástica, gracias a la técnica de nanoindentación. En el caso de las aleaciones maestras estudiadas, se puede considerar que la contribución al endurecimiento por acritud de la formación de solución sólida es un 60% y la deformación plástica de un 40%.
- Además, dicho estudio por nanoindentación de los sistemas modificados en distintas etapas de procesamiento, utilizando el modelo propuesto por Oliver y Pharr, ha permitido postular correcciones a dicho modelo, al considerar fenómenos de hundimiento y apilamiento. Estas

correcciones al modelo de Oliver y Pharr permiten obtener datos más fiables para el análisis del comportamiento nanomecánico de los materiales metálicos.

Sobre la consolidación de sistemas modificados con aleaciones maestras y su validación.

- Pese a que las partículas obtenidas por aleación mecánica poseen un alto nivel de acritud, al ser utilizadas en porcentajes no muy elevados en mezcla, la compresibilidad del sistema no se ve negativamente afectada, asegurándose la posibilidad de incorporar dichas mezclas en ciclos de compactación a gran escala.
- En los sistemas base estudiados, la adición de aleaciones maestras de Fe-Mn obtenidas por aleación mecánica, ha permitido obtener mejores materiales desde el punto de vista de las propiedades mecánicas y con un buen comportamiento dimensional. Todo ello utilizando como base, materiales de bajo coste y reciclables.
- El sistema estudiado, tiene aún un amplio recorrido de mejora si se consigue reducir algunos de los problemas microestructurales detectados y que no están vinculados con el método de procesado seguido, sino que son inherentes al uso del Mn como elemento de aleación.

Sobre la respuesta frente a los tratamientos térmicos de los sistemas modificados.

- Los sistemas estudiados poseen suficiente templabilidad para conseguir optimizar sus propiedades mecánicas en un solo paso (“sinterhardenig”).
- Además, los sistemas estudiados son aptos para la realización de tratamientos térmicos convencionales en aceros pulvimetalúrgicos, incluyendo tratamientos novedosos como el “sinteraustempering”, obteniéndose sistemas mixtos de martensita y bainita.

Capítulo 8: Líneas futuras

Los resultados obtenidos pueden mejorarse de manera importante si se reduce la porosidad secundaria vinculada a las partículas de aleación maestra. Es por ello, que como líneas futuras de trabajo se proponen acciones relacionadas con esta mejora:

1- Modificación de la estequiometría de la aleación maestra: Visto que parte de los inconvenientes asociados a las partículas de aleación maestras se deben a la formación de MnS, si se realizan estudios de aleaciones maestras con menores contenidos locales de Mn se podría facilitar la difusión de éste en la red de Fe sin que se formen sulfuros y por tanto no se propicie la fase líquida transitoria. Aunque la reducción del contenido en Mn de la aleación maestra suponga añadir más cantidad de ésta al sistema final para tener un nivel de Mn igual al 1%, no implicaría ningún problema de procesado, puesto que la influencia de la aleación maestra sobre la compresibilidad de los sistemas ha demostrado ser muy pequeña.

2- Minimización de la porosidad secundaria: La formación de MnS en las partículas de aleación maestra va asociada a la formación de una fase líquida durante la sinterización que deja una porosidad secundaria elevada. La presencia de pequeñas trazas de S en las partículas iniciales de Mn es prácticamente inevitable, ya que en el proceso de obtención del Mn electrolítico están involucradas disoluciones de sulfato.

3- Estudio de la posible implementación industrial: El tipo de molino empleado en este trabajo de investigación, tiene la limitación de la carga de polvo que se puede moler en cada proceso, además de ser un proceso discontinuo. Por ello, sería necesario trasladar el proceso desde la escala laboratorio a la industrial. Para ello, es necesario realizar el proceso de aleación mecánica en molinos tipo Atritor por dos razones principalmente, una es que la capacidad de estos molinos es mucho mayor que la de los planetarios, y además se usan industrialmente en forma continua.

Sería necesario optimizar los parámetros de molienda con el fin de obtener un estado final igual al obtenido en el laboratorio.

Anexos

Anexo I:

Metalurgia extractiva de Mn

AI.1 EL MN EN LA NATURALEZA	193
AI.1.1 PIROMETALURGIA Y PIROHIDROMETALURGIA	193
AI.1.2 PROCESOS DE LIXIVIACIÓN	194
AI.1.3 PROCESOS DE EXTRACCIÓN MEDIANTE SOLUCIONES	195
BIBLIOGRAFÍA	197

A tenor de los resultados que se han obtenido para los sistemas modificados con aleaciones maestras con Mn fabricadas mediante procesos de molienda mecánica, parece importante conocer el proceso de extracción de Mn metal.

Se ha comprobado que las partículas de aleación maestra llevan asociada la formación de sulfuros de Mn, además de pequeñas trazas de Se. Este resultado es determinante a la hora de explicar las propiedades finales de estos sistemas. La formación de sulfuros además involucra la formación de una fase líquida durante la sinterización, la cual modifica localmente el sistema de poros.

Por este motivo, para conocer mejor el origen de las trazas que contienen los polvos de Mn se ha realizado una breve revisión sobre los principales procesos que se llevan a cabo en la metalurgia extractiva del Mn.

AI.1 EL Mn EN LA NATURALEZA

El Mn es el duodécimo elemento más abundante en la corteza terrestre (995ppm) y se encuentra en varios minerales, siendo el más común la pirolusita (MnO_2). Sólo se ha encontrado en estado puro en restos de meteoritos.

Su extracción involucra procesos de aluminotermia o procesos en altos hornos. El Mn puro es un elemento metálico duro, quebradizo y plateado que se encuentra en tres formas polimorfas, alfa, beta y gamma. La fase alfa, estable a temperatura ambiente, tiene una estructura cristalina compleja con grupo espacial I-43m.

Es similar al Fe en cuanto a la moderación de sus reacciones y a su disolución en ácidos diluidos no oxidantes. Expuesto al aire, el Mn forma una capa de óxido muy estable (MnO) que no se puede reducir fácilmente.

Aunque no existen aleaciones base Mn, es un constituyente importante en aleaciones basadas en otros sistemas. La adición de Mn resulta generalmente en una mejora de las propiedades físicas y mecánicas de las aleaciones.

Existen numerosos métodos de recuperación de Mn y sus compuestos dependiendo, por una parte del grado de pureza de la mena de partida y por otro de la composición final que se quiera obtener. A continuación se describen sucintamente los principales métodos:

- Pirometalurgia y pirohidrometalurgia
- Procesos de lixiviación
- Extracción mediante soluciones

AI.1.1 Pirometalurgia y Pirohidrometalurgia

La pirometalurgia se emplea cuando se parte de menas con un contenido en Mn mayor del 40%. En este caso, el proceso básicamente consiste en la fusión conjunta de la mena de Mn con un agente reductor (normalmente carbono en forma de coque) bajo un flujo constante de CaO . Dicha fusión se puede realizar en un alto horno o en horno eléctrico obteniendo productos con altos contenidos en C (~7%) [1].

Para la obtención de ferro-manganeso con contenidos medios de carbono se emplean métodos de decarburación o bien reacciones de reducción-oxidación entre el Si de una aleación Si-Mn y el Mn presente en la mena. Finalmente, para la obtención de ferromanganeso con muy bajo contenido en carbono, la ruta a seguir es la reacción de la mena de Mn con aleaciones Si-Mn con bajos contenidos en carbono.

Por otro lado, la piro-hidrometalurgia se emplea en el tratamiento de menas con bajo contenido en Mn, y que además contengan otros elementos como Ni, Co y Cu en su forma oxidada. A menudo, estos óxidos se emplazan en la redes de los minerales del Fe y del Mn. Por tanto, romper estas

redes mediante procesos de reducción pirometalúrgica o disolución reactiva mediante hidrometalurgia es esencial para la correcta separación de estos metales. El proceso consiste básicamente en lo siguiente: fusión, reducción-tostión, sulfatado y clorado (Figura Al.1) [2-4]. Comparando los resultados obtenidos mediante este método combinado con los que se obtienen mediante la vía hidrometalurgia convencional se observa que éstos son mucho más eficientes aunque requieren mayor consumo energético [5].

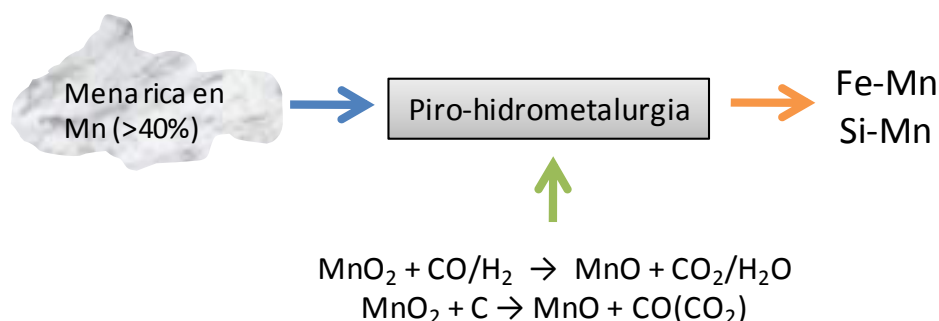
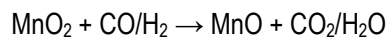


Figura Al.1. Esquema del proceso de extracción de Fe-Mn y Si-Mn mediante procesos de pirohidrometalurgia

La etapa de sulfatado se realiza en presencia de ácido sulfúrico o de sulfato de amonio para convertir de este modo los minerales de Mn en sulfatos solubles. Otros trabajos [4] realizaron la etapa de sulfatado a través de SO_2 ya que además de ser un agente sulfatante, es también reductor. No obstante, la máxima eficiencia (93.4%) de recuperación de Mn se consigue usando sulfato de amonio como agente sulfatante, pero este no es el método más empleado industrialmente. El método más extendido es realizar la fusión o la tostión reductora entre 700-900°C seguido de un proceso de lixiviación en ácido sulfúrico. Mediante este proceso a partir de las reacciones eq. Al.1 y eq. Al.2 se consigue reducir los óxidos de Mn de alta valencia, a los de baja que son solubles en ácido sulfúrico.

eq. Al.1



eq. Al.2



Al.1.2 Procesos de lixiviación

Todos los procesos de lixiviación se basan en procesos de reducción química que son a su vez complementados con procesos finales de purificación, separación y recuperación final.

Existen diversos procesos de lixiviación dependiendo del agente que se emplee. Los más representativos son: a) Mediante una *solución ferrosa* con la que se obtiene otra solución de Mn con muy alta pureza idónea para purificarla finalmente mediante electrolisis, con el único problema del coste del agente oxidante (H_2O_2); b) mediante una *solución de SO_2 o sulfito* que obliga a tener un control muy exhaustivo de la acidez de la solución resultante y c) mediante *agentes reductores orgánicos* que reducen en gran medida los costes con una muy buena disponibilidad.

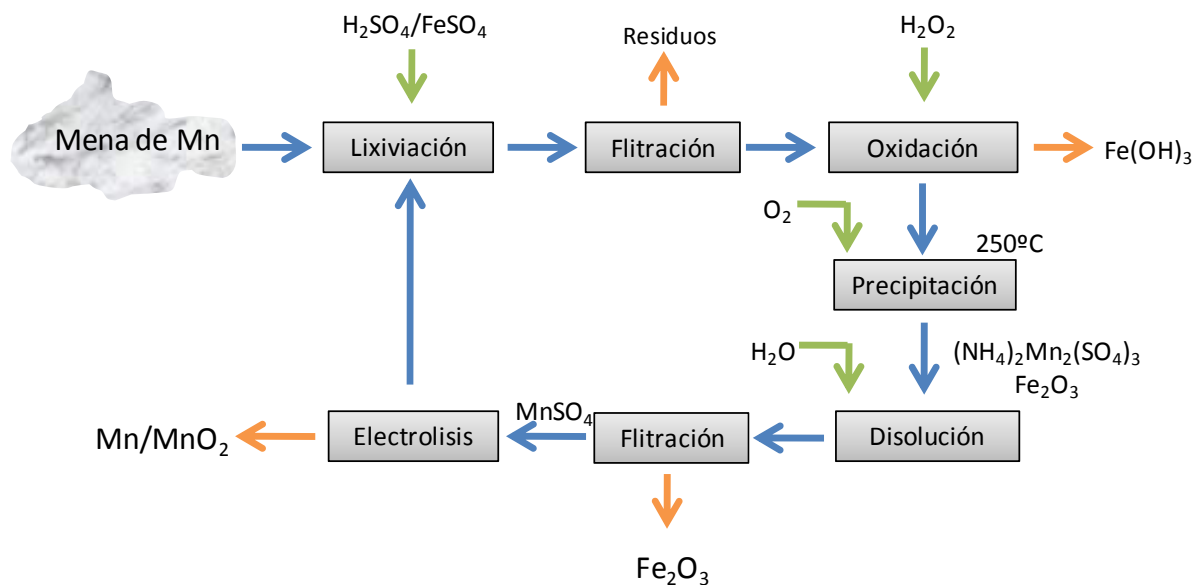


Figura Al.2. Esquema del proceso de extracción de Mn/MnO₂ mediante proceso de lixiviación con posterior electrolisis

Al.1.3 Procesos de extracción mediante soluciones

La conjunción de un adecuado electrolito y el paso de corriente eléctrica suponen el método más eficaz para la obtención de Mn de muy alta pureza, que recibirá el nombre de Mn electrolítico. Los sistemas de electrolisis se pueden clasificar, basándose en el medio electrolito que se emplee, como sulfatos o clorados. Esta diferenciación es importante ya que los parámetros del proceso variarán sustancialmente dependiendo del medio en que se realice el proceso.

Los procesos de electrolisis de Mn en soluciones sulfatadas ha sido empleado de manera exhaustiva en la producción de la mayor parte del Mn destinado a la industria del acero, en especial para la industria del acero inoxidable bajo en carbono. En la Figura Al.3 se esquematiza el proceso global para la obtención de Mn electrolítico partiendo de la mena.

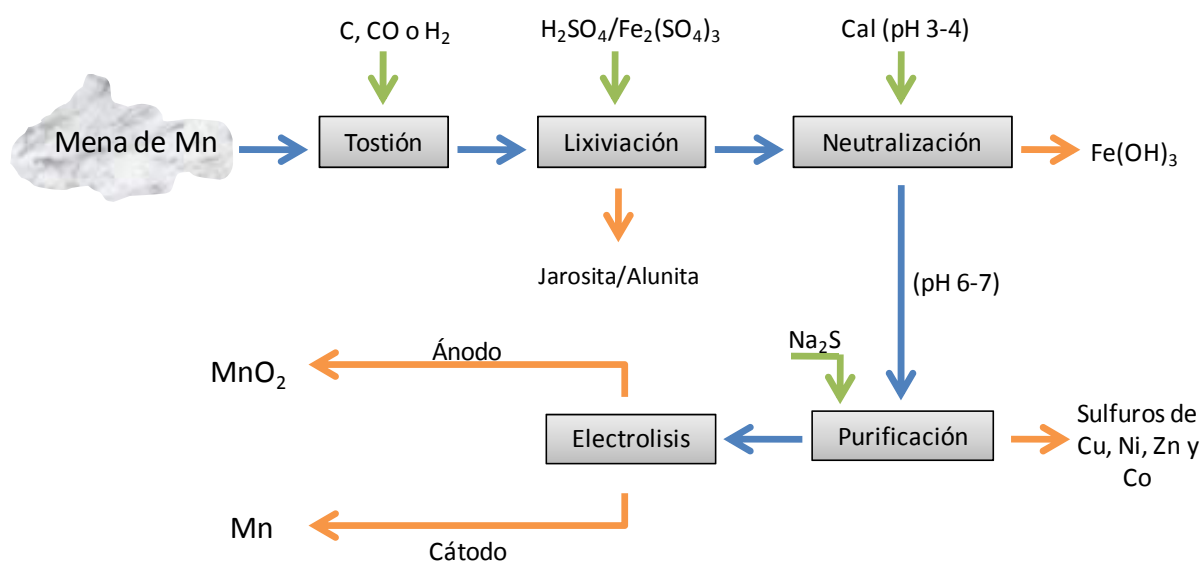


Figura Al.3. Esquema del proceso de obtención de Mn electrolítico a partir de su mena[6]

Como puede observarse, el Fe(III) se elimina mediante precipitación de su hidróxido en una disolución ácida con un pH 3-4. Además, otras impurezas típicas de las menas de Mn como Ni,

Co, Cu y Zn se eliminan mediante precipitación de sus sulfuros. Como consecuencia de estas reacciones se obtiene una solución de MnSO_4 que mediante su purificación se obtendrá Mn electrolítico. Se vio que la concentración de dicho sulfato era el parámetro clave para obtener una corriente efectiva alta [7].

Este proceso lo desarrolló Fuller et al. [8] y fue implementado posteriormente por Harris et al. [9] en 1977 en Sudáfrica. La planta operaba con una producción de 16.500 ton/año con una eficiencia de aproximadamente del 68%

Asimismo, existen numerosos estudios sobre la obtención de Mn electrolítico en medio clorado [10-12]. En comparación con los procesos en medio sulfato, se obtuvieron eficiencias 5-10% mayores con un consumo energético 25% menor. Al aumentar la densidad de corriente disminuyó el tamaño de la planta. No obstante, se descomponían grandes cantidades de amoníaco en el ánodo además de la formación de cloro que debía ser eliminado.

Con el fin de mejorar el proceso de electrolisis en medio sulfato, se añadieron al sistema diferentes aditivos que aumentasen la eficiencia de corriente en el cátodo. Mediante la adición de Se y Te [13, 14] en el electrolito se mejoró además de la eficiencia de la corriente del cátodo, se disminuyó el consumo energético. Por ejemplo, en un electrolito industrial con una concentración de 150 g/L de MnSO_4 y 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, la presencia de H_2SeO_3 en una concentración de tan solo 1 mM consigue aumentar la eficiencia de corriente hasta 82%, es decir, aumenta casi 20% [15].

Como se ha visto, los procesos de recuperación implican un número de diferentes compuestos bastante elevado. A la hora de tener un control sobre las impurezas o trazas que puedan permanecer en el producto final se ha de tener en cuenta que, además, la electronegatividad del Mn es alta, con lo que los metales con potenciales de reducción más elevados han de ser mantenidos a niveles de concentración bajos.

La Tabla Al.1 recoge las cantidades máximas admisibles de impurezas típicas del electrolito de Mn a escala industrial [14].

Tabla Al.1. Contenido de impurezas máximo admisible en el electrolito del Mn industrial [4, 14].

Elementos	Máximo admisible (mg/L)
Al	1000
Co	0.5
Fe	10
Cu	5
Ni	0.1-1
Zn	20
	>5 afecta la calidad del Mn
Mo	1.5

BIBLIOGRAFÍA

1. Yucel, O. and M.E. Ari, *Carbothermic smelting of Tavas manganese ore, Turkey*. High Temperature Materials and Processes, 2001. **20**(5-6): p. 345-351.
2. Cooper, H.S., Schaefer, J.C., Schmidt, E.C., *Recovery of Manganese from metallurgical by-products by chlorination* 1959: US Patent no. 2877110.
3. Rolf, R.F., *Selective recovery of manganese and iron from ores*. 1969: US Patent no. 3471285.
4. Freitas, L.R., J.C. Amaral, and C.F. Mendonca, *Sulfation of Carajas Mn ore with gaseous SO₂*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 1993. **102**: p. C130-C131.
5. Kohga, T., et al., *Recovering iron, manganese, copper, cobalt and high purity nickel from sea nodules*. Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 1995. **47**(12): p. 40-43.
6. Zhang, W. and C.Y. Cheng, *Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide*. Hydrometallurgy, 2007. **89**(3-4): p. 137-159.
7. Jakuszew.B, et al., *Investigations on electromechanical oxidation and reduction of manganous sulfate in aqueous-solutions*. Societatis Scientiarum Lodziensis Acta Chimica, 1972. **17**: p. 83-90.
8. Fuller, H.C., Edlund, V.E., Sterner, J.W., McDermaid, J.F., *Metallurgical studies of rhodonite ores, Silverton district, Colorado, III. Melting, quenching and acid leaching of concentrates and electrolytic recovery of manganese from solution*. US Bureau of Mines Report of Investigations RI, 1964. **6442**(5): p. 31.
9. Harris, M., D.M. Meyer, and K. Auerswald, *Production of electrolytic Mn in South-Africa*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 1977. **77**(7): p. 137-142.
10. Agladze, R.I., Gofman, N.T., *The corrosion of manganese containing the impurities of Ni, Co and Cu in the metal*. Elektrokhim. Margansta, Akad. Nauk Gruzin, 1957. **1**: p. 15-24.
11. Agladze, R.I., Muchaidze, N.N., *The recovery of metallic manganese by the electrolysis of chloride solutions*. Elektrokhim. Margansta, Akad. Nauk Gruzin, 1957. **1**: p. 341-353.
12. Jacobs, J.H. and P.E. Churchward, *Electrowinning of Mn from chloride electrolytes*. Journal of the Electrochemical Society, 1948. **94**(3): p. 108-121.
13. Louis, P., Martin, J.P. , *Increased current efficiency during the electrodeposition of manganese from sulfate electrolytes*. National Institute for Metallurgy (South Africa), 1976. **1859**: p. 27.
14. Ilea, P., et al., *The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO₄ .4. Electrowinning by galvanostatic electrolysis*. Hydrometallurgy, 1997. **46**(1-2): p. 149-156.
15. Suliakas, A., Yanitskii, I.V., Juseviciene, G., *Behaviour of selenite or selenate additions of an anode during electrodeposition of manganese*. Chemija, Technika, Fizine Geografija, 1973. **4**: p. 47-57.

Anexo II:

Introducción a la técnica de
nanoindentación para el estudio del
endurecimiento en metales

AII.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS: NANO-INDENTACIÓN....	203
AII.1.1 NANO-INDENTACIÓN: TÉCNICAS DE INDENTACIÓN INSTRUMENTADA.....	203
AII.1.1.1 Obtención de los resultados.....	204
AII.1.1.2 Efecto tamaño de las indentaciones a escala nanoscópica.....	207
BIBLIOGRAFÍA	209

AII.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS: NANO-INDENTACIÓN

De un modo sencillo, la dureza de los materiales en general se ha definido como la resistencia que oponen éstos a ser deformados plásticamente. La sencillez de esta definición contrasta con la complejidad que entraña la medición de esta propiedad tan fácilmente apreciable.

La primera escala de medida para la dureza de los materiales la estableció Mohs en el año 1812 [1] y se basaba en la capacidad de los materiales para rayar o ser rayados por otros materiales. De este modo, se definió una escala de dureza que abarcaba todos los materiales en tan solo 10 niveles, siendo el nivel 1 el más blando representado por el talco, y el 10 el más duro que se representaba por el diamante. Este criterio semicuantitativo ha sido utilizado de una manera extensa, sobre todo en mineralogía, pero en el caso de los metales por ejemplo su empleo está muy limitado ya que existe una gran variedad de éstos y la escala establecida no es capaz de definir la totalidad de los metales. Además, al ser un método de medida muy cualitativo, las medidas tienen una gran dependencia de cómo se llevan a cabo, es decir, de la dirección de rayado, de la fuerza que se ejerce para realizar dicho rayado, además de todas las variables asociadas al experimentador. Todos estos inconvenientes sirvieron de fuerza impulsora a muchos investigadores para desarrollar nuevos métodos de medida.

El siguiente paso fue establecer los ensayos estáticos de dureza. Éstos consisten en crear una huella en la superficie del material que está siendo ensayado mediante la aplicación de una fuerza a través de un indentador. De este modo se pudo ya cuantificar la dureza mediante la presión de equilibrio estático bajo una determinada carga, es decir, la carga aplicada por unidad de área de huella. Entonces, la dureza será mayor cuanto menor sea el área de la huella indentada.

Además, mediante la utilización de diferentes geometrías del indentador, se pudieron establecer diferentes escalas como por ejemplo, Vickers, Berkovich, Rockwell, y Brinell. En definitiva, con los métodos estáticos se eliminaron muchos de los inconvenientes de los métodos basados en el rayado relativo, y son de gran utilidad para poder cotejar la dureza del material con las demás propiedades mecánicas. No obstante, a la hora de caracterizar mecánicamente un material, los ensayos estáticos de dureza sólo nos proporcionan exactamente la medida de la dureza del material. A pesar de esta limitación existen relaciones empíricas entre las medidas de dureza y el límite elástico y el coeficiente de endurecimiento obtenidos normalmente en el ensayo de tracción.

Asimismo existen ensayos de dureza dinámicos o de impacto. En este caso se mide la energía elástica acumulada en el impacto con respecto a la inicial, pudiendo determinar de este modo la resistencia que ejerce el material a ser deformado plásticamente. Sin embargo, este ensayo se realiza a velocidades altas y con él sólo se obtiene información sobre las propiedades mecánicas en este rango de velocidades.

Con la aparición de la indentación instrumentada se pudo entender y caracterizar de un modo absoluto la curva carga-descarga de cada una de las indentaciones, que tal y como se explican en numerosos trabajos, es posible caracterizar las propiedades mecánicas tanto estáticas [2-7] como dinámicas [8-11].

AII.1.1 Nano-Indentación: Técnicas de indentación instrumentada

La característica principal de las técnicas de indentación instrumentada es la posibilidad de registrar para cada instante la carga que el indentador ejerce sobre la superficie además del desplazamiento del mismo. No obstante, estas técnicas están basadas en las técnicas de ensayo estáticas descritas anteriormente, pero la gran precisión con la que registran la carga y el desplazamiento, hace que sean técnicas con un campo de aplicación muy extenso.

Un caso particular de estas técnicas es la nano-indentación. Aunque está basada en técnicas de ensayo estático su aplicación no es tan sencilla. Para ello es necesario tener un conocimiento previo del proceso de indentación en sí para poder posteriormente analizar de manera correcta los resultados. Debido al pequeño tamaño de las indentaciones y la no disponibilidad de los medios

ópticos apropiados, no se puede conocer con total precisión el área exacta de huella que queda tras las indentación.

Como se observa en la Figura A.II.1 al realizar una indentación sobre un material de deben de tener en cuenta las propiedades elasto-plásticas, ya que la topografía en los alrededores de la huella puede seguir diferentes evoluciones. Por una parte, si existe un desplazamiento de material hacia los bordes de la huella creando una pequeña elevación se dice que se ha producido apilamiento o *pile-up*. En este caso el área que mide el nano-indentador en función con la profundidad de la huella es menor que el área de contacto real. En el caso opuesto, puede suceder que el área de contacto real sea mayor que la de contacto que mide el nano-indentador, en este caso se dice que ha ocurrido *sink-in*, ya que el material alrededor de la huella tiende a “hundirse” hacia su interior, es decir el ángulo β es menor al ángulo de la punta del indentador.

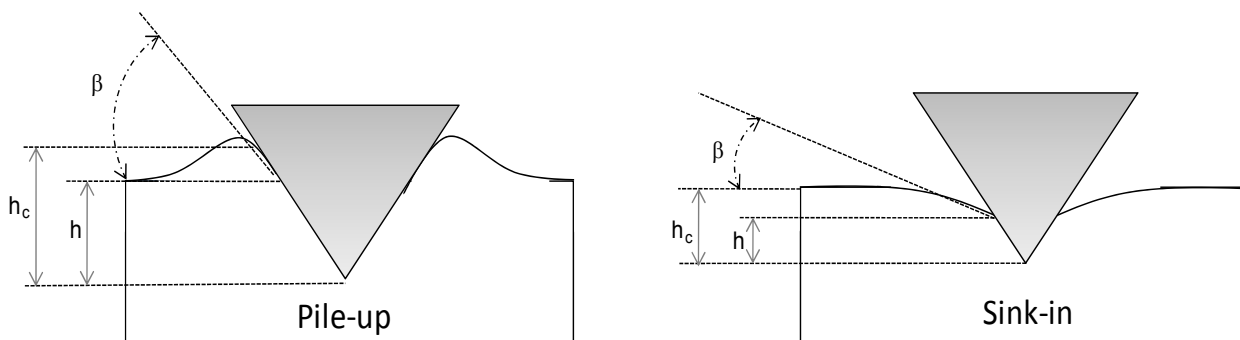


Figura A.II.1. Esquema de las posibles respuestas de un material ante una indentación cónica/piramidal

En definitiva, para el cálculo de la dureza mediante nano-indentación es imprescindible conocer bien las propiedades elasto-plásticas, y por tanto mecánicas, del material en cuestión. Estas propiedades además son también el objetivo que se busca alcanzar con este ensayo, por tanto ¿cómo se puede abordar este problema?

AII.1.1.1 Obtención de los resultados

La fuerza que impulsó el desarrollo de las técnicas de indentación instrumentada fue, como se ha explicado anteriormente, la necesidad de obtener las propiedades mecánicas del material y no sólo la dureza. Hasta entonces, las mediciones se basaban en el método plástico de Johnson [12, 13]. En este método se tiene en cuenta que la dureza es proporcional al límite elástico una vez que se alcanza el régimen elástico del material, siendo esta constante dependiente únicamente de la geometría del indentador y de la fricción. Además, no tenía en cuenta que la dependencia que hay entre la dureza y la profundidad de la huella, con lo que como resultado había un sinfín de materiales para los que se obtenía la misma dureza pero que en realidad tenían coeficientes de endurecimientos y límites elásticos muy diferentes.

La ventaja de la nano-indentación instrumentada es la precisión con la que se obtiene la curva carga-descarga para una indentación dada. De esto modo, se dispone de la información necesaria para caracterizar las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, la falta de dispositivos ópticos apropiados hace que exista un problema secundario que hace que dicha caracterización no sea obvia.

Sin consideramos el caso extremo de los materiales puramente elásticos, nos damos cuenta que este problema no existe ya que las curvas carga-desplazamiento se pueden conocer analíticamente. Por tanto conocidas dichas curvas, es fácil obtener las propiedades mecánicas. No ocurre lo mismo en los materiales puramente plásticos ya que en estas indentaciones, que siguen el régimen plástico de Johnson, el área de contacto real entre indentador y material es desconocida porque ocurren fenómenos de *pile-up* y *sink-in*.

Puesto que en la realidad, la mayoría de los materiales que se estudian poseen propiedades elasto-plásticas, el objetivo de las técnicas de nano-indentación se ha focalizado en la obtención de las propiedades mecánicas de este conjunto de materiales.

Entonces, existen dos vías diferentes para poder obtener dichas propiedades elasto-plásticas: mediante modelos analíticos como el método de Oliver y Pharr [6], o bien mediante el ajuste de resultados de simulación por elementos finitos [2].

a) Método de Oliver y Pharr

El cálculo del área de contacto real del método de Oliver y Pharr se basa a su vez en el método de Sneddon [14] para indentadores cónicos. Si se tiene en consideración una curva carga-descarga genérica como la mostrada en la Figura A.II.2 de un material con rigidez S (eq. A.II.1), además de las eq. A.II.2 y eq. A.II.3, se obtiene para un material elástico que,

$$\text{eq. A.II.1} \quad S = 2E_r a = 2 \frac{L}{h}$$

$$\text{eq. A.II.2} \quad L = \frac{1}{2} \pi E_r a^2 \cot \phi$$

Relación entre carga y radio de contacto a , donde ϕ es el semiángulo del cono.

$$\text{eq. A.II.3} \quad h = \frac{1}{2} \pi \cdot a \cdot \cot \phi$$

Relación entre desplazamiento del indentador y el radio de contacto

donde h es la profundidad de indentación y E_r el módulo de elasticidad reducido.

Además a partir de la eq. A.II.3 se puede calcular la profundidad elástica h_s (Figura A.II.3) en función de la profundidad:

$$\text{eq. A.II.4} \quad h_s = \frac{\pi-2}{\pi} h$$

Oliver y Pharr re-calcularon estas ecuaciones para poder abordar el caso de materiales elasto-plásticos escalando las ecuaciones eq. A.II.1 y eq. A.II.4 para la descarga elástica de tal manera que,

$$\text{eq. A.II.5} \quad h_s = \frac{\pi-2}{\pi} (h - h_f)$$

y

$$\text{eq. A.II.6} \quad h - h_f = 2 \cdot \frac{L_{max}}{S}$$

donde h_f está definida en la Figura A.II.2 y en la Figura A.II.3. Finalmente, a partir de la eq. A.II.5 y la eq. A.II.6 se llega a:

$$\text{eq. A.II.7} \quad h_s = \varepsilon \frac{L_{max}}{S}$$

$$\text{con } \varepsilon = \frac{2}{\pi} \cdot (\pi - 2) \cong 0.73$$

Realizando el mismo razonamiento pero considerando otras geometrías de indentador, dadas por el parámetro ε , llegamos a valores de $\varepsilon=1$ para indentadores con geometría esférica y $\varepsilon=0.75$ para la geometría de paraboloide de revolución.

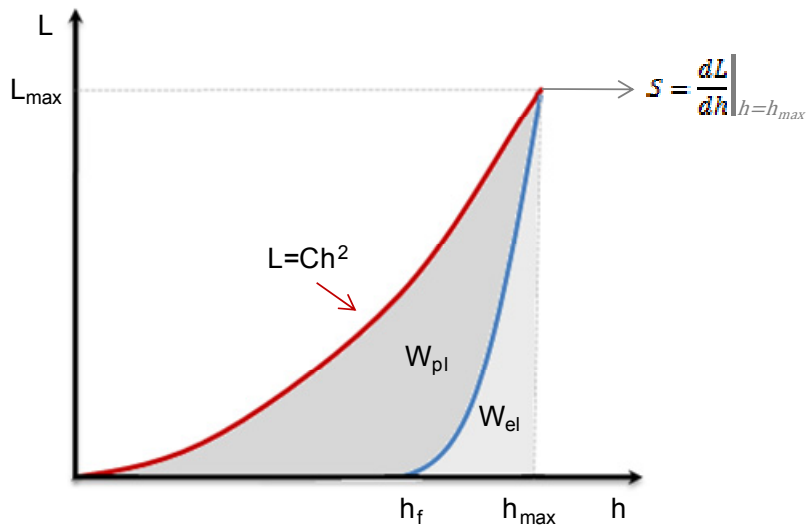


Figura A.II.2. Esquema de una curva de carga y descarga típica de una indentación

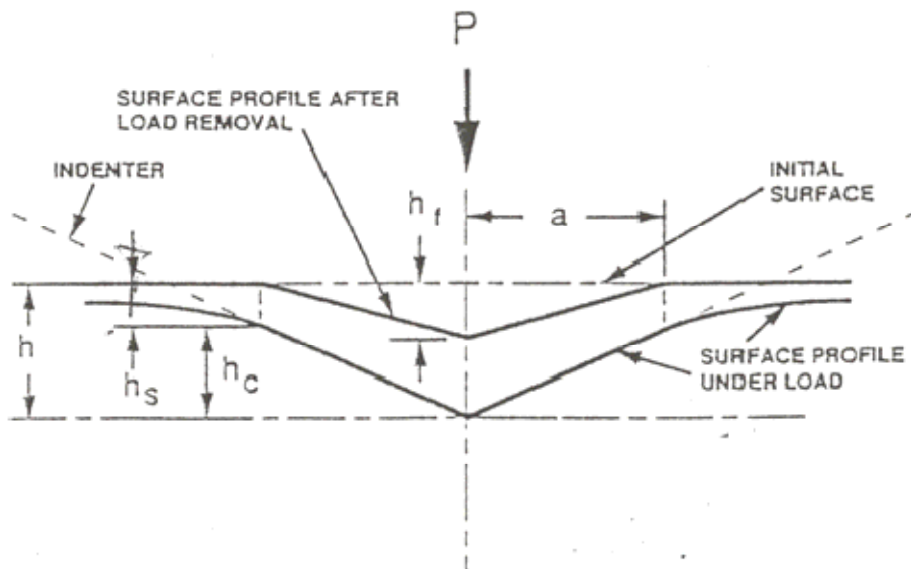


Figura A.II.3. Esquema de la superficie bajo carga y tras la descarga de un material sometido a una indentación cónica. Según Oliver y Pharr [6]

Experimentos posteriores [15] demostraron que el modelo de Oliver y Pharr es también aplicable cuando se emplean indentadores piramidales. Sin embargo, al realizar indentaciones con geometría piramidal la huella remanente no es nunca una pirámide regular, sino que presenta cierta curvatura. Esto hace que el comportamiento se asemeje más al de un indentador con forma de paraboloide de revolución, con lo que en este caso también se puede considerar la constante ϵ con un valor igual a 0.75.

Por tanto, para una geometría particular de indentador, a partir de la eq. A.II.7 se puede obtener el área de contacto y con ello la dureza de contacto que es muy similar a la dureza real del material para la mayoría de los materiales metálicos.

En definitiva, con el método de Oliver y Pharr es posible calcular el área de contacto de la indentación en régimen elasto-plástico, y con ésta obtener finalmente valores exactos de dureza y de módulo de Young.

Sin embargo, el método de Oliver y Pharr no es infalible y presenta una serie de limitaciones que hacen que su aplicación no se pueda extender a todos los materiales. A la hora de calcular el área de contacto sólo se tiene en cuenta la corrección debida al hundimiento elástico, pero omite el hecho que la capacidad de endurecimiento del material va a afectar al área de contacto, a través de los fenómenos de *pile-up* y *sink-in* descritos anteriormente.

Para poder corregir la medida en caso que se produzca endurecimiento del material, y por tanto se de alguno de los fenómenos descritos anteriormente, se ha de calcular el área real de contacto entre punta y superficie. Para ello, se pueden realizar barridos topográficos con el microscopio de fuerza atómica (AFM) y una vez obtenida la imagen de la huella, mediante análisis de imagen poder finalmente cuantificar el área real.

Mediante el cálculo del coeficiente c , que relaciona la profundidad de contacto y la total (Figura A.II.3) y la relación de energías elástica y plástica para una indentación dada se puede comparar con la curva teórica postulada por Oliver y Pharr [6] y mostrada en la Figura A.II.4. Si los valores obtenidos experimentalmente se asemejan a los obtenidos por Oliver y Pharr, se podrá aplicar su método para el cálculo de las propiedades elásticas del material.

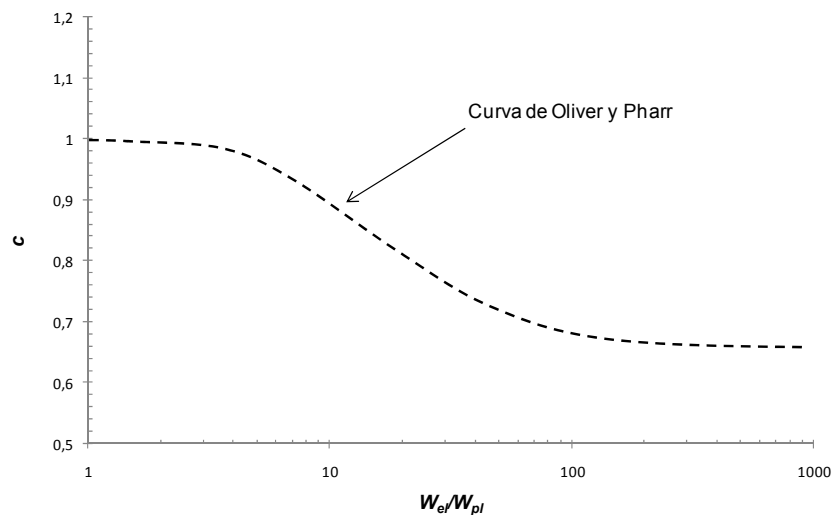


Figura A.II.4. Curva del coeficiente c obtenida por Oliver y Pharr [6]

b) Métodos numéricos

El método de los elementos finitos es una técnica numérica cuyo fin es aproximar soluciones de ecuaciones en derivadas parciales así como de ecuaciones integrales. Esta aproximación se puede basar en transformar completamente la ecuación en derivadas parciales en una lineal (para casos continuos) o bien aproximando el sistema a una ecuación diferencial ordinaria que se puede integrar fácilmente usando métodos estándar como el de Euler o Runge-Kutta.

AII.1.1.2 Efecto tamaño de las indentaciones a escala nanoscópica

Todos los modelos y cálculos considerados hasta ahora hacen la aproximación de trabajar con materiales isotrópicos y continuos. Esta presunción, es correcta siempre que la indentación realizado produzca una huella suficientemente grande. No obstante, la mayoría de las aplicaciones punteras de la indentación instrumentada y, en particular, la nanoindentación, el tamaño de las huellas es tan pequeño que ya asumir la isotropía y continuidad del material llevaría a resultados erróneos.

A medida que disminuyeron las cargas aplicadas para realizar las indentaciones, es decir, cuando el tamaño de las huellas empezó a ser relativamente pequeño, algunos investigadores se dieron cuenta de que la medida de dureza resultante aumentaba de manera considerable [16-18]. Diversos autores propusieron diferentes causas para explicar esta variación en la medida de la

duresa. En una primera aproximación desarrollada en los trabajos [17, 19] se supuso que era debido a la presencia de una capa de contaminación química superficial resultante de una mala preparación de la muestra. En otros trabajos [20] se postula que era el resultado de problemas durante la preparación de la superficie estudiada, ya que ésta estaba deformada, y por tanto endurecida. Incluso, algunos autores [21], proponen que esta discrepancia era sólo provocada por la fricción entre el indentador y la muestra.

Ninguna de estas hipótesis se ha llegado a demostrar y hoy se sabe que el endurecimiento que se registra a escala nanoscópica es debido a un fenómeno completamente distinto. Fueron Fleck y Hutchinson [22], quienes adaptaron la teoría de la plasticidad convencional con el fin de explicar los fenómenos que ocurren a escala microscópica. Lo denominaron “la plasticidad con gradiente” y consistía en incluir en los mecanismos de deformación la generación de dislocaciones por el aumento de la deformación, así como la generación geoméricamente necesaria de dislocaciones debido a la presencia de gradientes de deformación.

Posteriormente Nix y Gao [23] publicaron una aproximación del efecto tamaño más fina que la anterior. En este trabajo supusieron que cuando la deformación es inducida por un indentador cónico, el material desarrolla una serie de bucles prismáticos de dislocaciones geoméricamente necesarias, tal y como se muestra en la Figura A.II.5.

Mediante la aproximación de Nix y Gao, los resultados que obtuvieron para diversos materiales desde profundidades de $0.2 \mu\text{m}$ concuerdan perfectamente con lo estipulado en el modelo. Sin embargo, trabajos más recientes sobre el efecto tamaño hacen constar de la existencia de una pequeña desviación con respecto a este modelo para profundidades menores. Hasta la fecha, no se ha encontrado explicación firme de este fenómeno, pero se barajan las siguientes posibles causas:

- La fuerza de repulsión entre dislocaciones puede hacer que las dislocaciones geoméricamente necesarias (GND) se dispersen en un mayor volumen que el que supusieron Nix y Gao a muy bajas profundidades. Es decir, para muy altas densidades de dislocaciones [24].
- El modelo de plasticidad con gradiente falla para indentaciones poco profundas debido a que no tiene en cuenta las tensiones de largo alcance generadas por las GND [25].
- El redondeo de la punta con la que se realiza la indentación, frena la generación de GND [26].

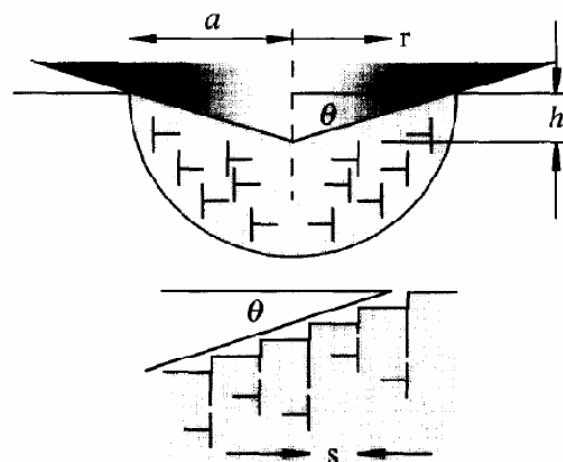


Figura A.II.5. GND generadas por un indentador cónico rígido. La estructura de dislocaciones idealmente se asume como un conjunto de anillos de dislocaciones alrededor del indentador [23].

BIBLIOGRAFÍA

1. Callister, W.D., *Materials science and engineering : an introduction* ed. J.W. Sons. 1991.
2. Cheng, Y.T. and C.M. Cheng, *What is indentation hardness?* Surface & Coatings Technology, 2000. **133**: p. 417-424.
3. Cheng, S., et al., *Tensile properties of in situ consolidated nanocrystalline Cu*. Acta Materialia, 2005. **53**(5): p. 1521-1533.
4. Giannakopoulos, A.E. and S. Suresh, *Determination of elastoplastic properties by instrumented sharp indentation*. Scripta Materialia, 1999. **40**(10): p. 1191-1198.
5. Alcala, J., A.E. Giannakopoulos, and S. Suresh, *Continuous measurements of load-penetration curves with spherical microindenters and the estimation of mechanical properties*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(5): p. 1390-1400.
6. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
7. Mata, M., M. Anglada, and J. Alcala, *A hardness equation for sharp indentation of elastic-power-law strain-hardening materials*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 2002. **82**(10): p. 1831-1839.
8. Mayo, M.J. and W.D. Nix, *A micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn and Sn-38 wt. percent-Pb*. Acta Metallurgica, 1988. **36**(8): p. 2183-2192.
9. Tirupataiah, Y. and G. Sundararajan, *A dynamic indentation technique for the characterization of the high-strain rate plastic-flow behavior of ductile metals and alloys*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1991. **39**(2): p. 243-271.
10. Bower, A.F., et al., *Indentation of a power law creeping solid*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1993. **441**(1911): p. 97-124.
11. Lucas, B.N., et al., *Time dependent deformation during indentation testing*. Thin Films: Stresses and Mechanical Properties VI, 1997. **436**: p. 233-238.
12. Johnson, K.L., C. Dougherty, and W.P. Vaughan, *Rapid accurate absolute granulocyte count determination during severe leukopenia using the flow cytometer*. American Journal of Hematology, 1985. **18**(2): p. 171-177.
13. Johnson, K.L., *Correlation of indentation experiments*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1970. **18**(2): p. 115-&.
14. Sneddon, I.N., *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science, 1965. **3**(1): p. 47-57.
15. Pharr, G.M. and A. Bolshakov, *Understanding nanoindentation unloading curves*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(10): p. 2660-2671.
16. McElhaney, K.W., J.J. Vlassak, and W.D. Nix, *Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(5): p. 1300-1306.
17. Pethica, J.B., R. Hutchings, and W.C. Oliver, *Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1983. **48**(4): p. 593-606.

18. Ma, Q. and D.R. Clarke, *Size-dependent hardness of silver single-crystals*. Journal of Materials Research, 1995. **10**(4): p. 853-863.
19. Pethica, J.B. and D. Tabor, *Contact of characterized metal-surfaces at very low loads - deformation and adhesion*. Surface Science, 1979. **89**(1-3): p. 182-190.
20. Turley, D.M. and L.E. Samuels, *The nature of mechanically polished surfaces of Cu*. Metallography, 1981. **14**(4): p. 275-294.
21. Li, H., et al., *The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing*. Journal of Materials Research, 1993. **8**(5): p. 1028-1032.
22. Fleck, N.A. and J.W. Hutchinson, *A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1993. **41**(12): p. 1825-1857.
23. Nix, W.D. and H.J. Gao, *Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1998. **46**(3): p. 411-425.
24. Swadener, J.G., E.P. George, and G.M. Pharr, *The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2002. **50**(4): p. PII S0022-5096(01)00103-X.
25. Elmustafa, A.A., A.A. Ananda, and W.M. Elmahboub, *Bilinear behavior in nano and microindentation tests of fcc polycrystalline materials*. Journal of Engineering Materials and Technology-Transactions of the Asme, 2004. **126**(4): p. 353-359.
26. Qu, S., et al., *Indenter tip radius effect on the Nix-Gao relation in micro- and nanoindentation hardness experiments*. Journal of Materials Research, 2004. **19**(11): p. 3423-3434.

Anexo III:

Estudio de la degradación de los
refractarios del horno en la sinterización
de aceros al Mn

AIII.1 PLANIFICACIÓN DEL ESTUDIO	215
AIII.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL REFRACTARIO DEL HORNO DE SINTERIZACIÓN	217
AIII.3 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL REFRACTARIO	218
BIBLIOGRAFÍA	223

AIII.1 PLANIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Es sabido que, debido a la alta presión de vapor del Mn, puede sublimar durante el proceso de sinterización [1-4]. Al estar en estado gaseoso se incorpora un nuevo agente que puede acelerar los procesos de corrosión en los refractarios del horno de sinterización.

Puesto que los procesos en los que se usan los materiales cerámicos refractarios se alcanzan temperaturas muy elevadas, la corrosión asociada a aquellos es de gran complejidad. Dicho ataque es el resultado de numerosos procesos individuales, todos ellos basados por una parte en las propiedades intrínsecas del propio material refractario, y también en las propiedades físico-químicas del agente externo.

A la hora de estudiar procesos en los que estén involucrados materiales cerámicos refractarios, se tiene que considerar que éstos tienen una porosidad interconectada importante y que además, en su mayoría son polifásicos lo que favorece un ataque preferencial. El hecho de poseer una alta porosidad interconectada facilita el acceso del agente externo y aumenta la cantidad de superficie reactiva, favoreciendo la corrosión.

Una herramienta muy útil en el estudio de procesos de corrosión, de una complejidad moderada, en refractarios son los diagramas de fases puesto que permiten determinar los mecanismos de ataque que predominan durante el proceso y sus consecuencias. No obstante, existen otros fenómenos relevantes que se producen paralelamente al ataque que no aparecen en estos diagramas. Por ejemplo, los cambios de volumen asociados a las transiciones de fase, que pueden hacer aumentar o disminuir, la superficie expuesta al ataque del agente externo.

Dependiendo de por dónde se produzca el ataque del agente externo, se han definido en [5, 6] tres mecanismos de corrosión diferentes: disolución superficial, penetración en borde de grano y/o a través de la porosidad interconectada. Dichos mecanismos se pueden dar bien de una manera aislada o combinada. En este trabajo se estudia el tipo de ataque que produce el agente externo ($Mn(g)$) y los productos de reacción sobre un refractario de alúmina esferoidal. El corindón es uno de los compuestos más estables en atmósfera reductora, sólo es más estable el CaO. Por otro lado, para que reaccione con el N_2 y forme nitruro de aluminio o oxinitrúro de aluminio es necesaria la presencia de carbón activo por lo que a la temperatura de sinterización en la atmósfera del N_2/H_2 que se ha utilizado para hacer los ensayos de corrosión no es de esperar ninguna reacción entre el N_2 y/o el H_2 con el refractario [7].

Además, tal y como se describe en [5], la corrosión que sufre un material cerámico debido a la exposición a un agente corrosivo externo, se traduce en una degradación física y química de aquél y además, dicho proceso, depende de varios parámetros: de la composición de cada una de las fases del material cerámico; de la microestructura del material cerámico; de la temperatura del proceso de sinterización; de la composición del agente externo y de la presión y atmósfera en las cuales el material cerámico está inmerso.

Para el estudio de la corrosión en los materiales refractarios del horno durante la sinterización de aceros al Mn, la empresa Cremer Thermoprozessanlagen GmbH, suministró ladrillos de uso frecuente en los hornos industriales de sinterización.

La primera parte del trabajo consistió en la caracterización de la composición de las muestras de refractario [8] mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB, Philips® XL-30) y de difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro automático Philips® X'Pert para determinar las especies presentes. La fuente utilizada fue Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y el intervalo de barrido en 2θ fue de $20-110^\circ$, con un paso de 0.02° .

La composición y homogeneidad de las muestras iniciales se estimó de forma semi-cuantitativa, mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) sobre muestras molidas (Figura A.III.1). Para reconocer mejor los mecanismos y el proceso de degradación fue necesario medir la densidad aparente de los mismos mediante pesada, y con ello tener definida la porosidad de estos.

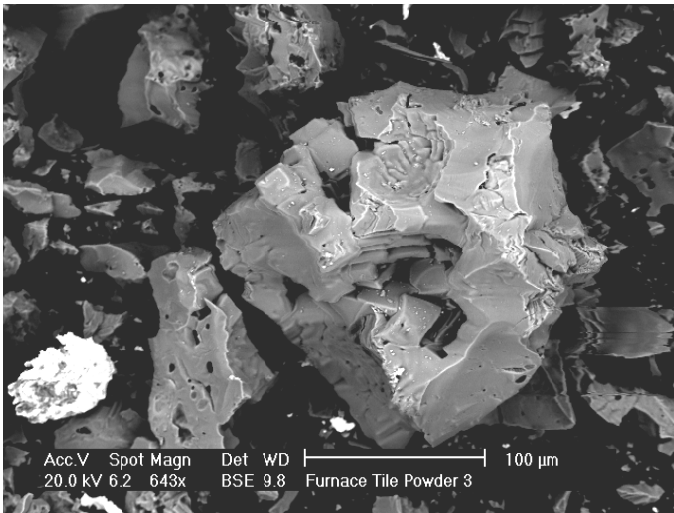


Figura A.III.1. Micrografía de la muestra molida

Aunque en la práctica la cantidad de Mn presente en este tipo de aceros de baja aleación, nunca supera el 2%, el experimento se realizó utilizando una mezcla del 50% de Fe y 50% de Mn con objeto de acelerar el proceso y así visualizar el mecanismo de corrosión. Para la evaluación de la degradación de los refractarios se preparó una mezcla 50:50 de polvo Fe atomizado en agua (ASC100.29, calidad de Höganäs AB) y de Mn electrolítico (de entre -45 y +125 μm) –agente externo- (Tabla A.III.1) que se dispuso en una barquilla de alúmina densa con 99,97% de pureza, tapada por la muestra del refractario problema (Figura A.III.2). El conjunto se mantuvo a 1120° C durante 3h en atmósfera de $\text{N}_2\text{-}10\text{H}_2$, empleada habitualmente en la sinterización de este tipo de aceros, con velocidades de calentamiento y de enfriamiento de 5°C/min.

Tabla A.III.1. Composiciones del sistema de polvo de Fe y Mn iniciales [9].

ASC100.29	Fe puro con <0.01%C y 0.1 O _{total}	Polvo atomizado en agua
Mn	0.01C 0.016S 0.006P 0.0016Si	Polvo electrolítico

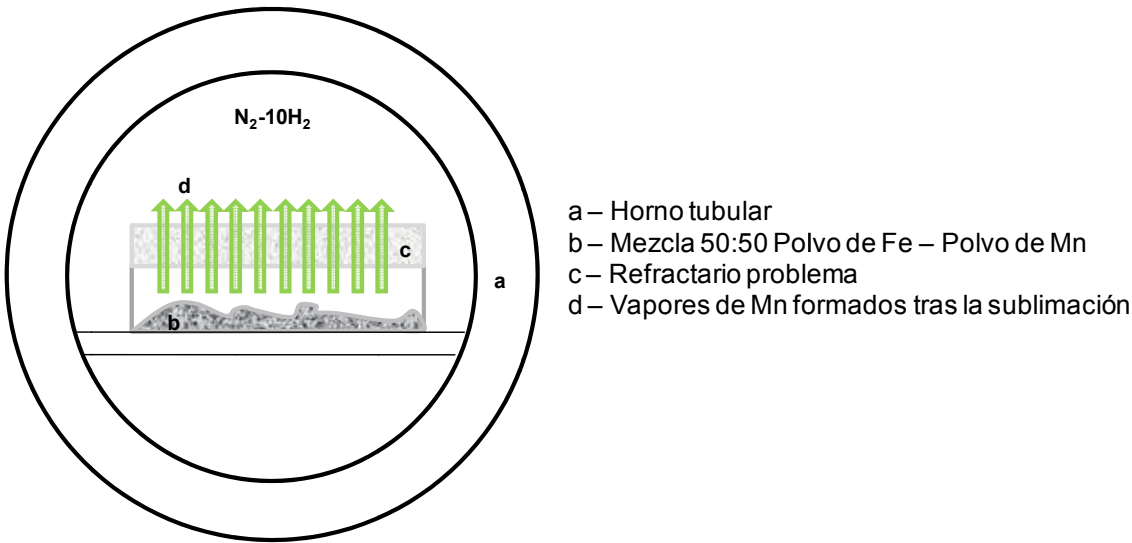


Figura A.III.2. Esquema de la disposición de las muestras de refractario y del agente externo, para la exposición de los refractarios a la atmósfera de sinterización

Es necesario conseguir que la disposición del agente externo sea uniforme, por ello la mezcla de Fe y Mn se realizó en Turbula durante 30 minutos, y se vertió siempre una cantidad de 50 g sobre la barquilla de alúmina. Con esta configuración se asegura la interacción entre los vapores de Mn y el ladrillo refractario

Esta mezcla fue renovada cada tres horas de permanencia a la máxima temperatura. Así, se aseguraba la presencia de polvo de manganeso elemental, y que por tanto, se mantuviera por sublimación, en la atmósfera expuesta a la muestra de refractario durante el experimento. De esta forma, se pudo monitorizar el proceso de degradación con el tiempo de sinterización.

El grado de corrosión del ladrillo cerámico se estudió mediante la observación visual; cambios de peso tanto en la muestra de refractario, como en el polvo introducido en una balanza de precisión (± 0.0001 g) a temperatura ambiente; técnicas de microscopía electrónica de barrido tras preparación metalográfica estándar (desbastado con SiC, pulido con diamante y ataque con una disolución acuosa 10% de HF) y de difracción de rayos-X. Gracias a la fluorescencia de Rayos-X (FRX), se pudo determinar de una manera rápida y con una elevada sensibilidad la composición de la superficie de las muestras expuestas al agente externo, al utilizar la emisión secundaria o fluorescente de radiación de rayos-X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. El espectrómetro de FRX utilizado fue de la firma Philips® modelo X'Unique II.

AIII.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL REFRACTARIO DEL HORNO DE SINTERIZACIÓN

La muestra suministrada, según los resultados de la difracción de RX, está constituida por corindón de manera exclusiva (Figura A.III.3). Los análisis semi-cuantitativos por EDS (Tabla A.III.2) confirman la composición elemental de las muestras.

Para el estudio de degradación propuesto, este refractario de corindón es idóneo por su simplicidad química y su pureza. Así, la determinación de las nuevas fases que se formen durante la sinterización será más precisa.

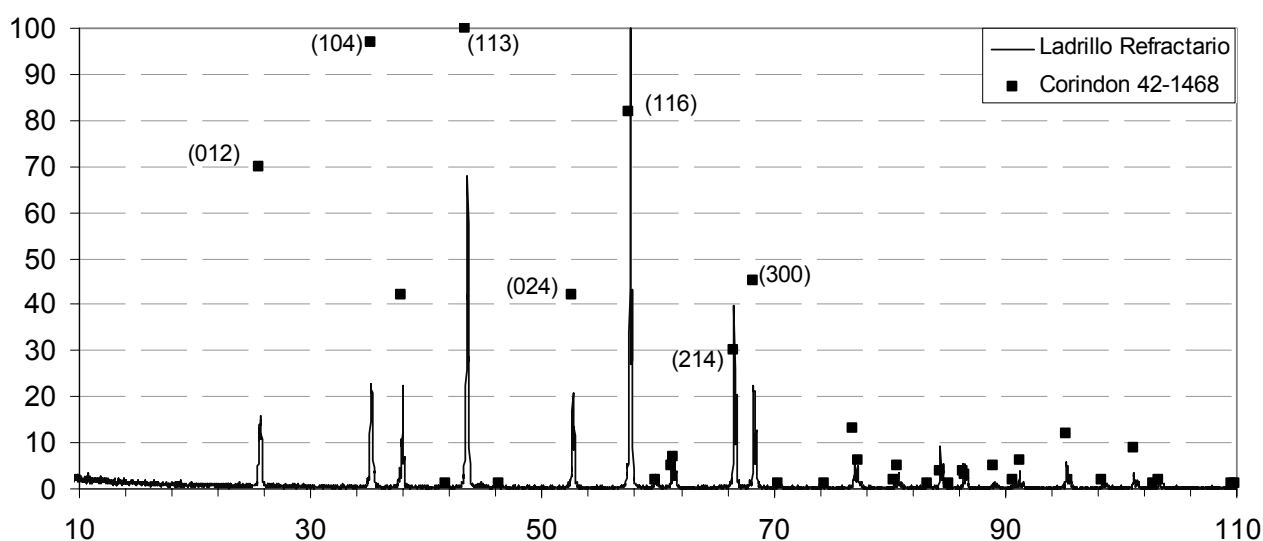


Figura A.III.3. Espectro de difracción de la muestra de Refractario de alta alúmina. Ficha JCPDS 42-1468

Tabla A.III.2. Resultados del análisis elemental semi-cuantitativo mediante EDS. Parámetros de corrección ZAF de número atómico, absorción y fluorescencia respectivamente. Razón K entre la intensidad medida en la muestra y aquella del elemento puro.

Elemento	% Peso	% Átomos	K-Razón	Z	A	F
Al	60.15	47.37	0.4613	0.9712	0.7896	1.0001
O	39.33	52.24	0.1491	1.0429	0.3630	1.0009
Si	0.52	0.39	0.0022	0.9995	0.4147	1.0000

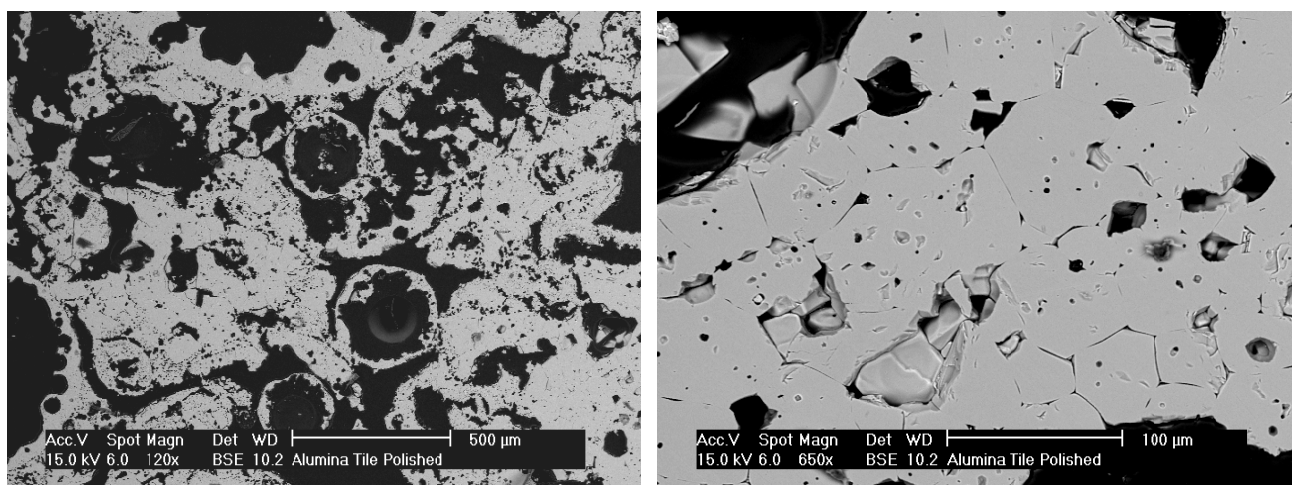


Figura A.III.4 Micrografías obtenidas mediante MEB de: a) la muestra inicial molida; b) pulida y atacada 1 segundo con una disolución 10% HF, c) detalle de la microestructura de las paredes porosas de las esferas de alumina

En la Figura A.III.4 se muestran dos micrografías obtenidas mediante MEB (microscopía electrónica de barrido) de este refractario. Se observan dos características distintivas: una que es un material conformado mediante sinterización de esferas huecas con una distribución de tamaños ancha, y dos, que además existe una porosidad entre estas esferas elevada. Estos dos factores van a ser cruciales en el estudio de la corrosión ya que la superficie específica de dicho material es elevada con lo que la interacción entre el vapor de Mn y el refractario estará muy favorecida.

Los valores de densidad aparente corroboran la microestructura altamente porosa observada previamente. Se midieron valores de densidad aparente de $1.42 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$, y sabiendo que la densidad teórica de la corindón es de 3.9 g/cm^3 , la porosidad es por tanto del 63%.

AIII.3 ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DEL REFRACTARIO

Tal y como se ha descrito, el agente externo se renueva cada tres horas para asegurar la presencia $\text{Mn}_{(g)}$ durante el ensayo. Por este motivo, la monitorización del cambio en el peso del ladrillo refractario se ha realizado en intervalos de tres horas. En la Figura A.III.5 se observa la ganancia de peso de la muestra de ladrillo refractario con el tiempo de exposición al agente externo, manteniendo una tendencia lineal-creciente durante las primeras 18 horas de exposición. Aún siendo escasa la ganancia de peso, la superficie de las muestras refractarias aparece claramente alterada según aumenta el tiempo de sinterización total (Figura A.III.6). Por otro lado, el incremento de peso sufrido por el agente externo se midió cada tres horas, coincidiendo con la

reposición de nuevo agente externo. Este cambio fue de 0.82 ± 0.34 g, la diferencia es relativamente pequeña y debida fundamentalmente a la oxidación del polvo durante el proceso de enfriamiento realizado en N_2 . Bajo estas atmósferas, no se consiguen los agentes reductores necesarios que eviten la oxidación del polvo de hierro y manganeso restante. Sin embargo, no afecta a los procesos de degradación con la muestra refractaria.

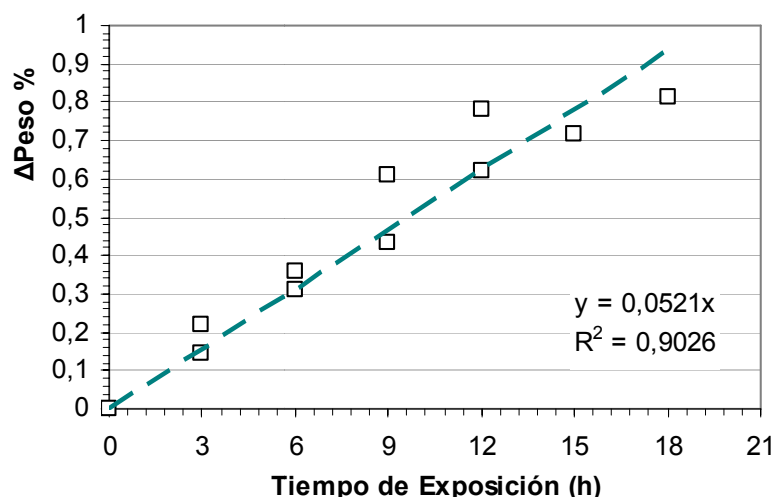


Figura A.III.5. Evolución del aumento de peso en la muestra con el tiempo de exposición al agente externo

El cambio en el color de la superficie de las muestras como resultado de la interacción entre el Mn y el corindón es indicativo de la formación de un nuevo compuesto. Para facilitar su determinación, se consideraron los diagramas de fases del sistema binario $MnO-Al_2O_3$ [10, 11] y ternario $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ [12] mostrado en la Figura A.III.7.

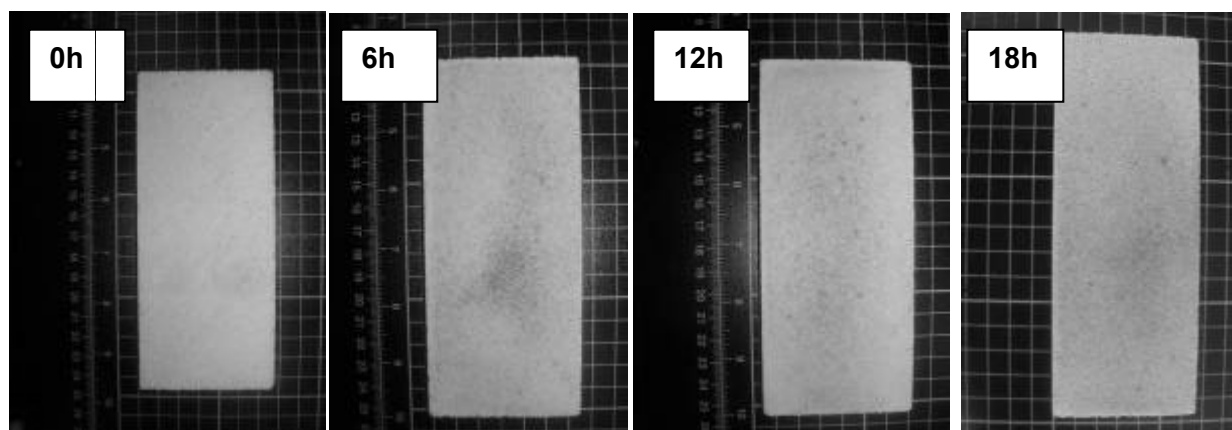


Figura A.III.6. Evolución del cambio en el aspecto del ladrillo refractario con el tiempo de exposición sinterización

Teniendo en cuenta el diagrama de equilibrio $MnO-Al_2O_3$ y mediante los resultados que se han obtenido mediante difracción de RX (Figura A.III.8) sobre las muestras expuestas a los vapores de Mn, se constata la formación de la espinela $MnO \cdot Al_2O_3$, galaxita, de composición 60% en peso Al_2O_3 y 40% en peso MnO. Si bien la formación de galaxita disminuye la temperatura de trabajo del refractario de corindón, la temperatura del punto invariante galaxita-corindón es $1760 \pm 10^\circ C$, esta es muy superior a la temperatura del experimento $1120^\circ C$. Por otro lado aún teniendo en cuenta las pequeñas impurezas de silicio del refractario de corindón [13] (Tabla A.III.2), la temperatura del experimento es muy próxima a la del punto invariante $Al_2O_3-MnO \cdot Al_2O_3-Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ $\sim 1100^\circ C$ por lo que no es previsible la formación de cantidades significativas de

fases líquidas como consecuencia del proceso de corrosión. En la Figura A.III.7 se han indicado la composición del refractario (R) y la variación de la composición de este refractario como consecuencia del proceso de corrosión mediante una línea de puntos. Sobre esta línea se puede observar que las fases esperadas en el material corroído son: corindón, galaxita y una pequeña cantidad de vidrio (fase líquida a la temperatura del ensayo de corrosión).

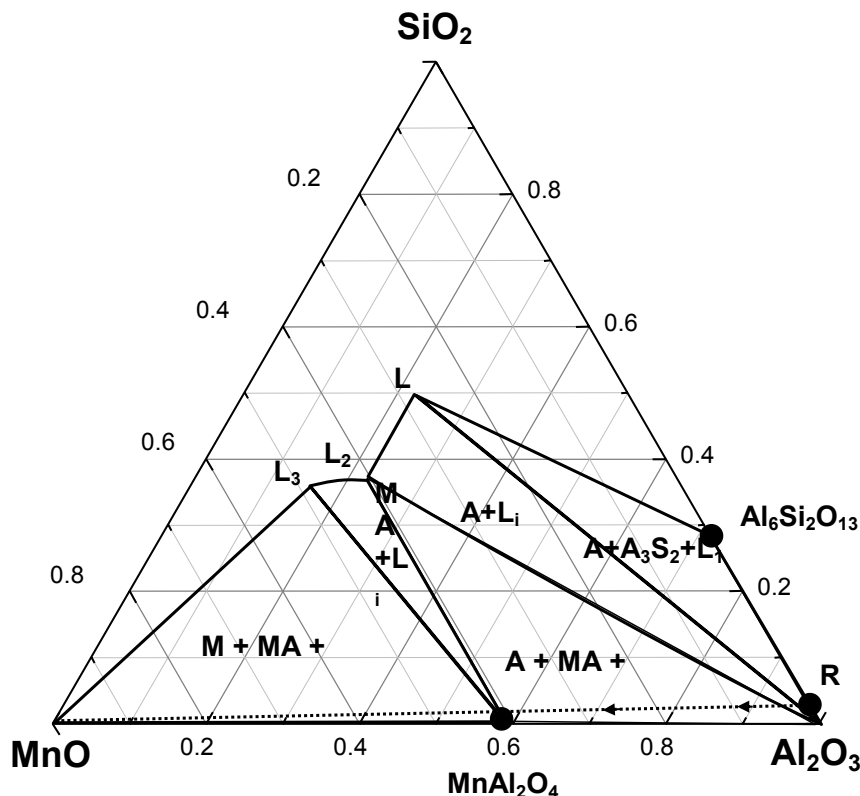


Figura A.III.7. Esquema del proceso de corrosión partiendo de la composición inicial del refractario estudiado (R) hasta la formación de la espinela de MnAl_2O_4

Una vez confirmada la formación de la espinela $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ se han de tener en cuenta las diferencias entre las densidades de ambos compuestos ($4,088$ y $4,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para el corindón y la espinela) los cambios de densidades asociados a la formación de dicha espinela pueden promover la formación de microgrietas superficiales, produciendo un deterioro de la superficie del refractario, que hace aumentar su susceptibilidad a próximos agentes corrosivos.

Por otro lado el corindón y la espinela de manganeso y aluminio (galaxita) tienen diferentes coeficientes de expansión térmica lo que puede originar la formación de grietas en el material durante los procesos de calentamiento y enfriamiento del horno

No obstante, para determinar la cantidad de Mn que ha difundido en la superficie del refractario de alúmina se realizaron estudios de fluorescencia de rayos X. Dichos análisis barrieron una superficie de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ y alcanzaron una profundidad de $250 \text{ }\mu\text{m}$. Los resultados de dicho estudio se muestran en la Figura A.III.9. Observando la tendencia que sigue la cantidad de Mn registrada observamos que de nuevo a medida que el tiempo de exposición al agente externo aumenta, también lo hace la cantidad de Mn presente en la superficie del refractario.

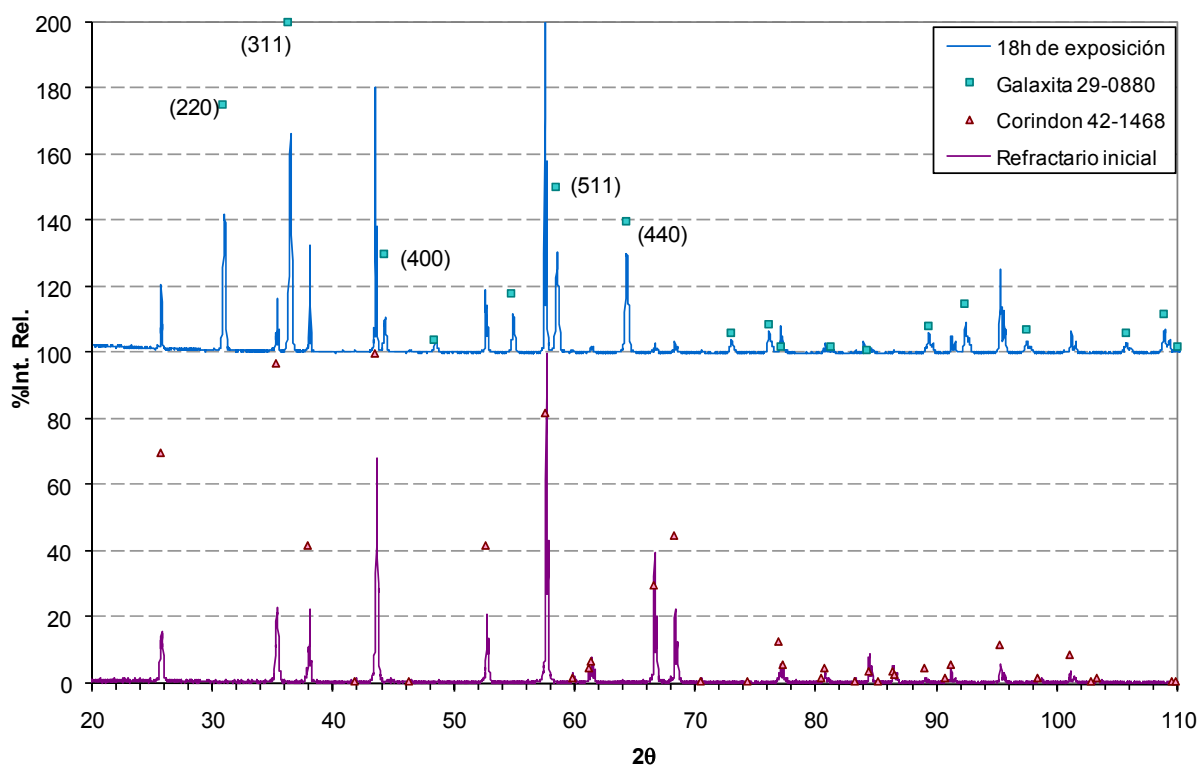


Figura A.III.8. Arriba Difractograma de la superficie expuesta a 18h de sinterización. Abajo Difractograma de la muestra de corindón inicial. Los planos correspondientes a los picos más intensos de la espinela están especificados.

Observando más detenidamente los resultados expuestos en la Figura A.III.9 se puede determinar la cantidad de galaxita formada en el espesor barrido por el análisis de fluorescencia de rayos-X. Teniendo en cuenta que la composición en peso de la galaxita es 40 % MnO :60 % Al_2O_3 , y sabiendo los porcentajes de cada elemento obtenidos tras el análisis de FRX, se puede deducir que tras 18 horas de exposición el agente externo ha sido capaz de penetrar en la superficie del refractario lo suficiente como para que el análisis de FRX detecte sólo galaxita.

Según los resultados obtenidos en este estudio, el vapor de Mn que se produce durante la sinterización de aceros que contienen Mn elemental interacciona con los refractarios del horno. En el caso estudiado, el Mn reacciona con la superficie del refractario de corindón formando la espinela galaxita ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Dado el estado en el que se encuentra el agente externo, el mecanismo de corrosión es por difusión del vapor de Mn a través de los bordes de grano del material refractario. Además, se ha observado que el incremento en peso del ladrillo refractario, debido a la formación de dicha espinela, sigue una evolución lineal con respecto al tiempo de exposición al agente externo.

Finalmente, se han de tener en cuenta los cambios de volumen asociados a la formación de la galaxita en la superficie de los refractarios de corindón, y las diferencias entre los coeficientes de dilatación de la galaxita y el corindón.

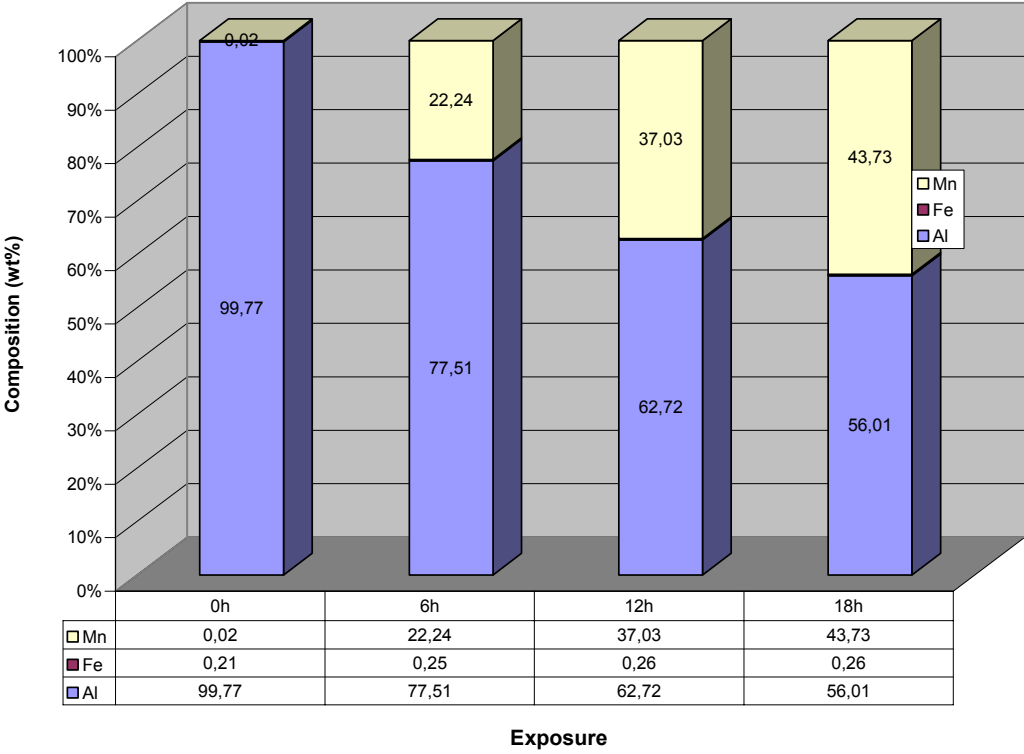


Figura A.III.9. Evolución de la difusión del Mn sobre la superficie del refractario con el tiempo de exposición.

BIBLIOGRAFÍA

1. Šalak, A., Selecká M., R. Bures, *Manganese in Ferrous Powder Metallurgy*. Powder Metallurgy in Progress, 2001. **1**(1): p. 41-58.
2. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. First Edition ed. 1995: Cambridge International Science Publishing.
3. Salak, A., *Sintered Manganese Steels .1. Effect of Structure of Initial Iron Powders Upon Mechanical-Properties*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(1): p. 28-31.
4. Salak, A., *Sintered Manganese Steels .2. Manganese Evaporation During Sintering*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): p. 72-75.
5. De Aza, A.H., *Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos* Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 1996. **35**(2): p. 87-101.
6. Otero E., *Corrosión y degradación de materiales*, S. SA., Editor. 1996: Madrid.
7. Tsuchida, T., et al., *Aluminium nitride synthesis in air from aluminium and graphite mixtures mechanically activated*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(15-16): p. 1793-1795.
8. De Aza, A.H., et al., *Analytical characterization of a magnesia-graphite refractory*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(5): p. 1704-1708.
9. *Höganäs AB - Polvos de Hierro y Acero Höganäs para Componentes Sinterizados*. 1998: Höganäs AB.
10. Jung, I.H., et al., *Thermodynamic evaluation and optimization of the MnO-Al₂O₃ and MnO-Al₂O₃-SiO₂ systems and applications to inclusion engineering*. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2004. **35**(2): p. 259-268.
11. Eriksson, G., P. Wu, and A.D. Pelton, *Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase-diagrams of the MgO-Al₂O₃, MnO-Al₂O₃, Na₂O-Al₂O₃ and K₂O-Al₂O₃ systems*. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 1993. **17**(2): p. 189-205.
12. Roghani, G., E. Jak, and P. Hayes, *Phase equilibrium studies in the "MnO"-Al₂O₃-SiO₂ system*. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2002. **33**(6): p. 827-838.
13. Zhou, J.R. and S. Bahadur, *Erosion characteristics of alumina ceramics at high temperatures*. Wear, 1995. **181**: p. 178-188.

Colección de imágenes

ÁLBUM DE IMÁGENES

En este apartado se recogen las imágenes de los distintos apartados correspondientes a los resultados más relevantes obtenidos, con el fin de complementar la información discutidas en los capítulos 4, 5 y 6.

Progreso de la aleación mecánica

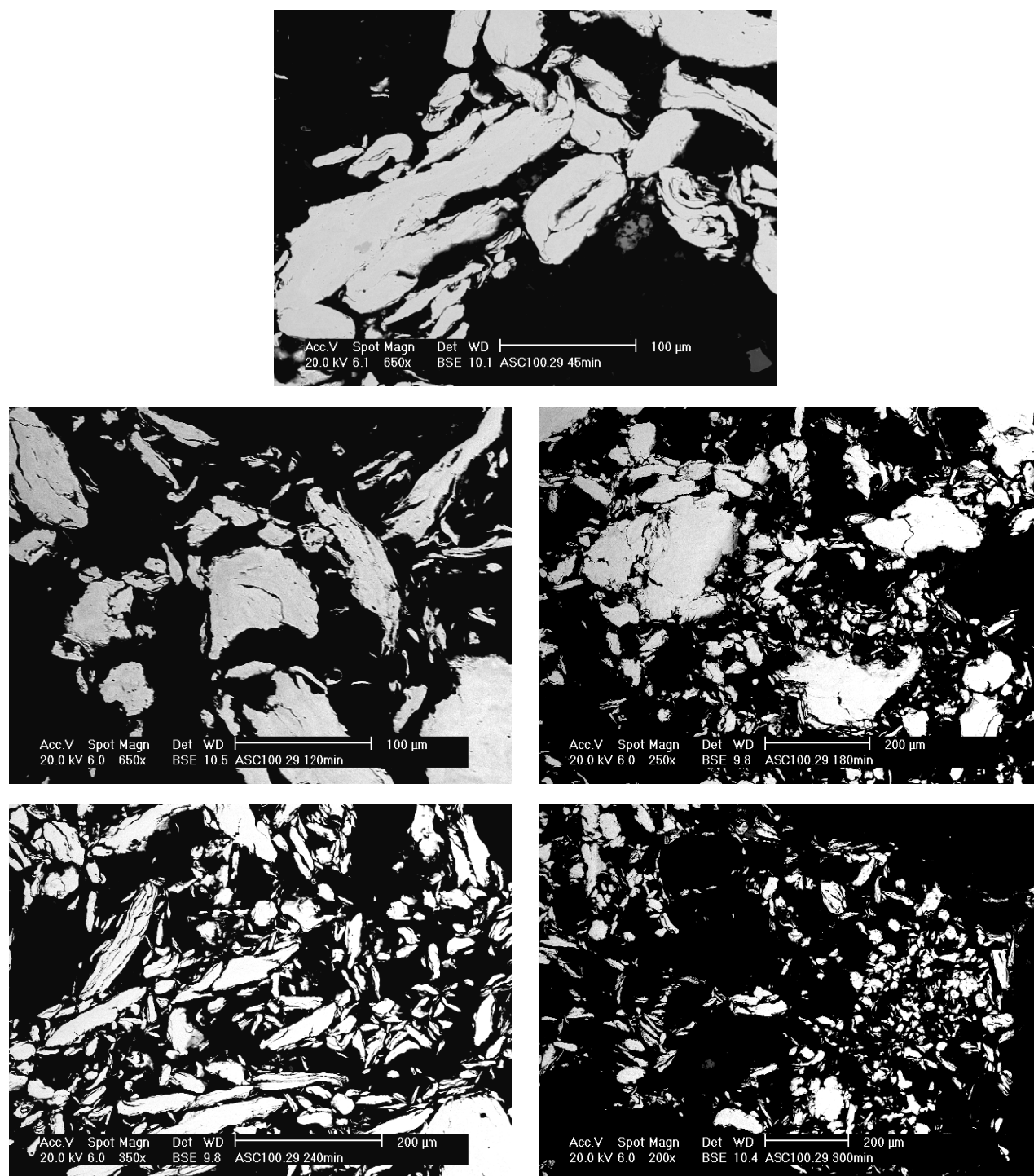


Figura C. 1. Progreso de la morfología de la aleación maestra con el tiempo de molienda desde 45 a 300 minutos. Sistema M-Fe con control exhaustivo de la atmósfera del proceso de molienda.

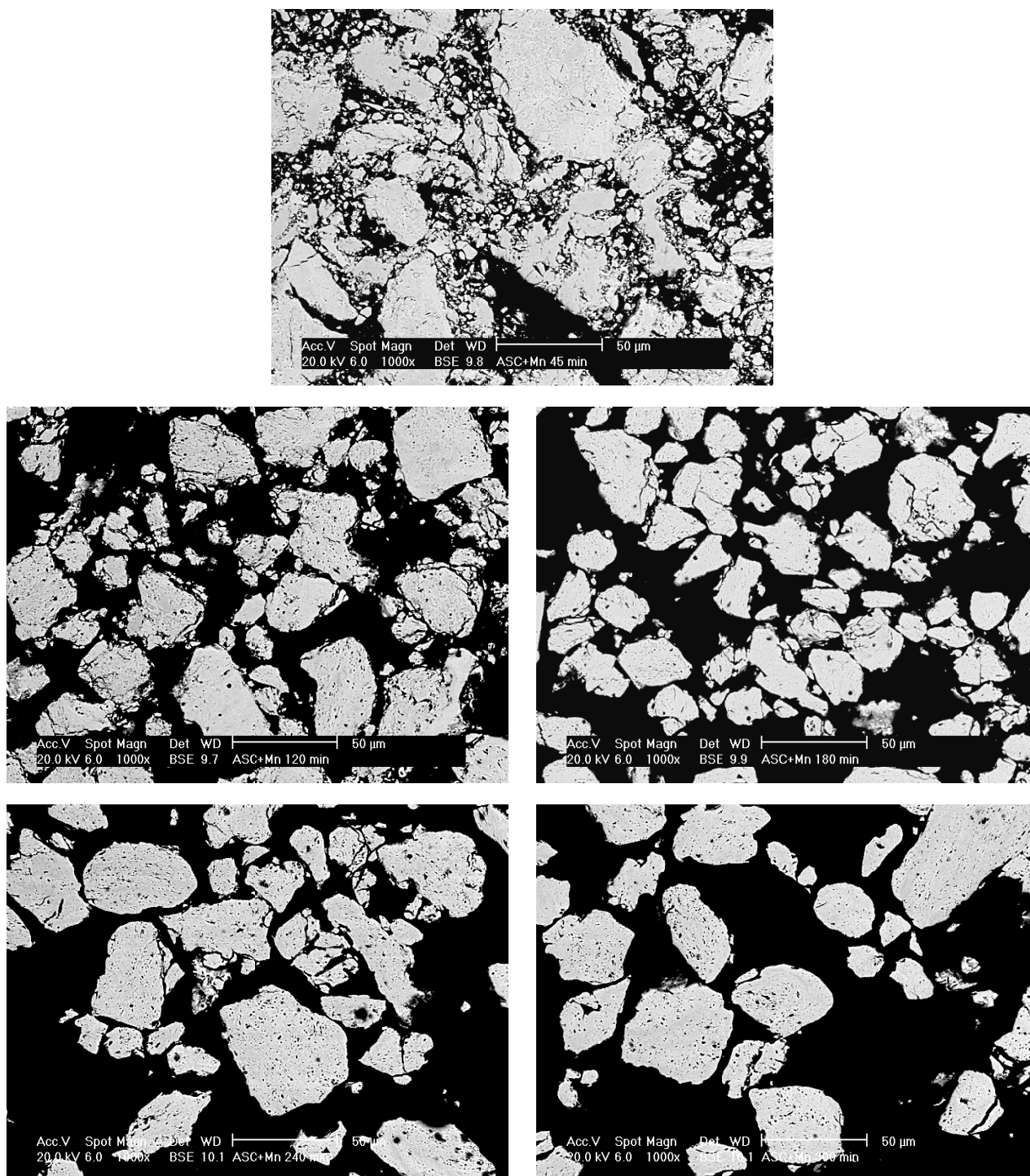


Figura C.2. Progreso de la morfología de la aleación maestra con el tiempo de molienda desde 45 a 300 minutos. Sistema AM-Fe-Mn con control exhaustivo de la atmósfera del proceso de molienda.

Morfología de partícula tras el tratamiento de recocido

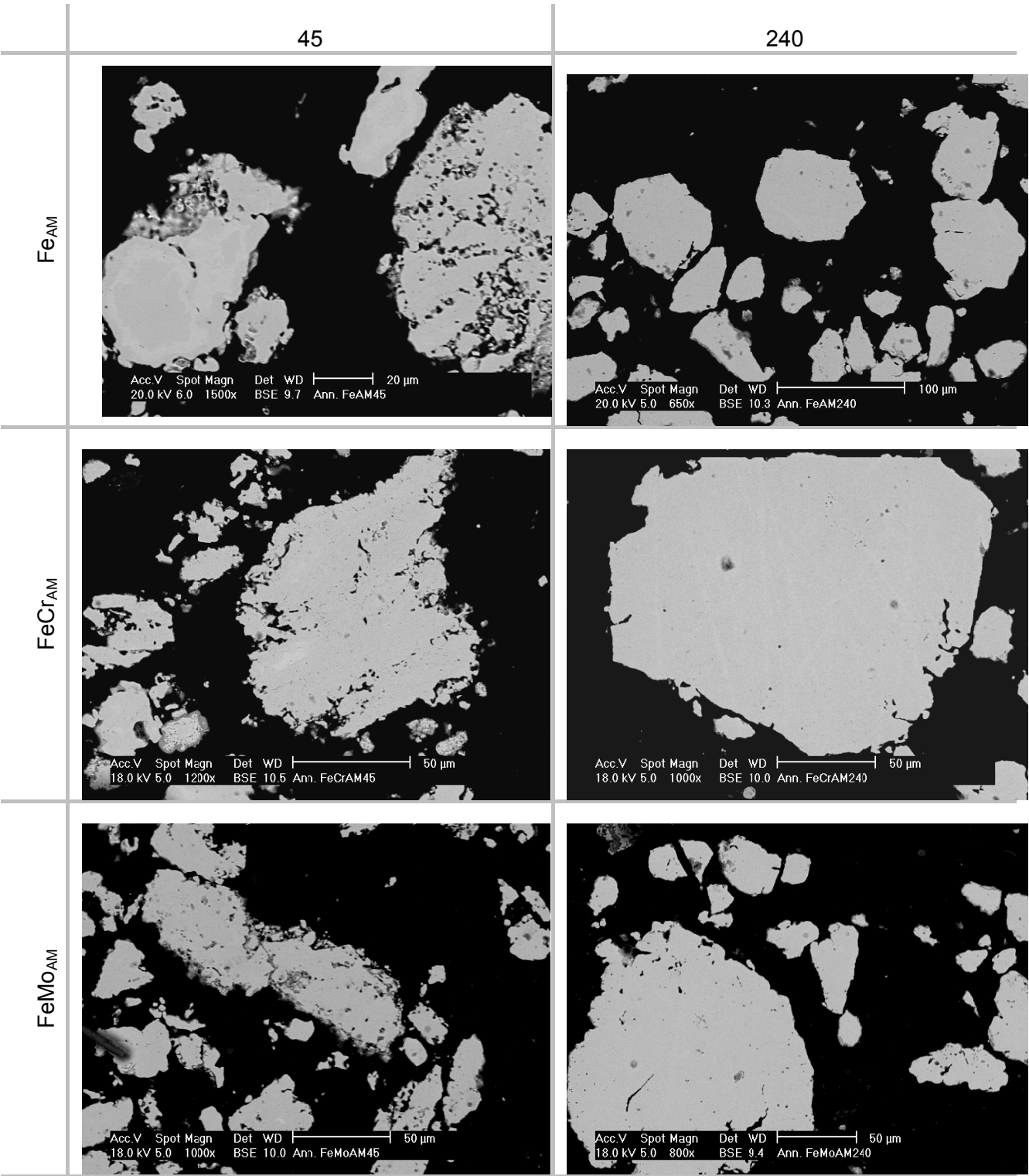


Figura C.3. Micrografías MEB de los sistemas considerados tras el tratamiento de recocido.

Micrografías de los sistemas con aleación maestra

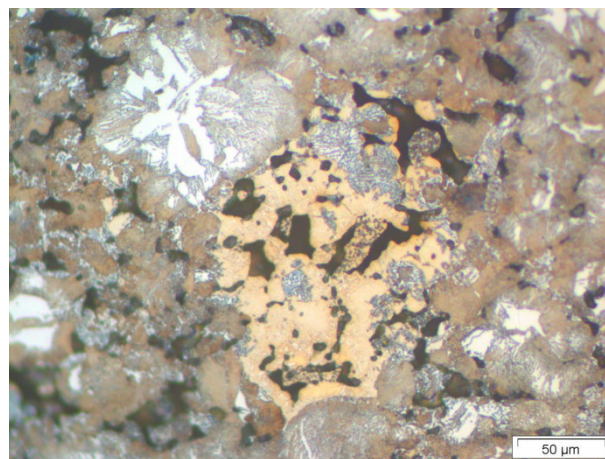
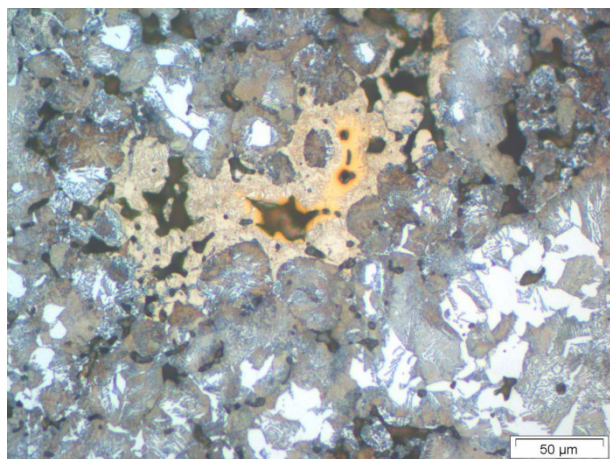
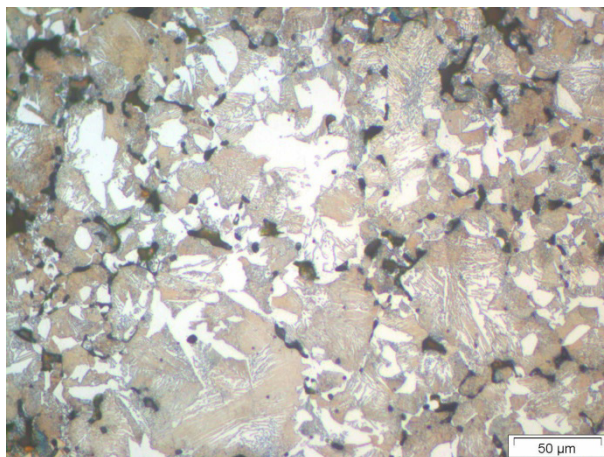


Figura C.4. Micrografías de los sistemas Fe_{BASE} , Fe_{AM45} y Fe_{AM240} . Ataque químico 4% Picral:1% Na_2SO_4

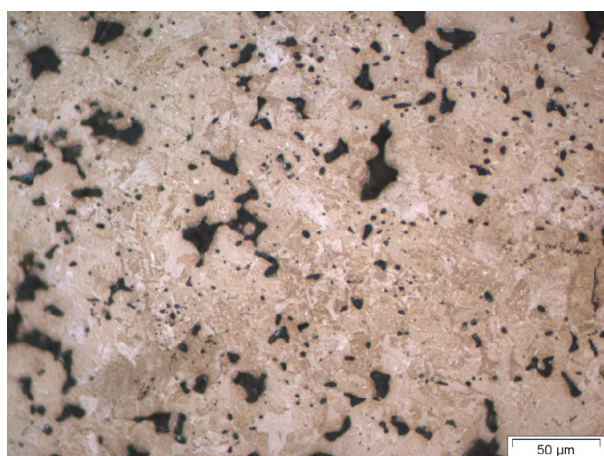


Figura C. 5. Micrografía del sistema $\text{FeCr}_{\text{BASE}}$. Ataque químico: 4%Picral:1% Na_2SO_4

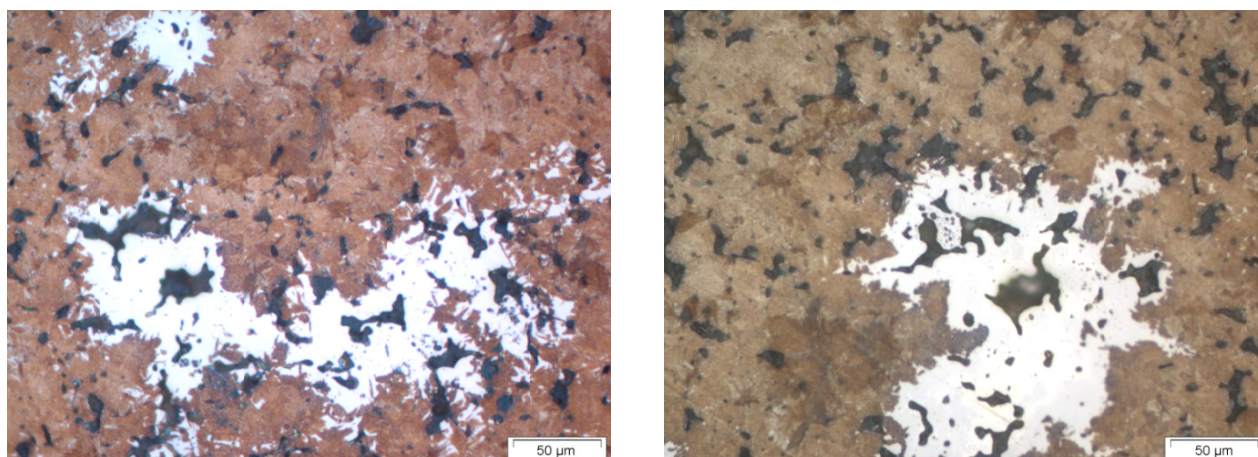


Figura C. 6. Micrografías de los sistemas $\text{FeCr}_{\text{BASE}}$, $\text{FeCr}_{\text{AM45}}$ y $\text{FeCr}_{\text{AM240}}$: Ataque químico: 4%Picral:1% Na_2SO_4

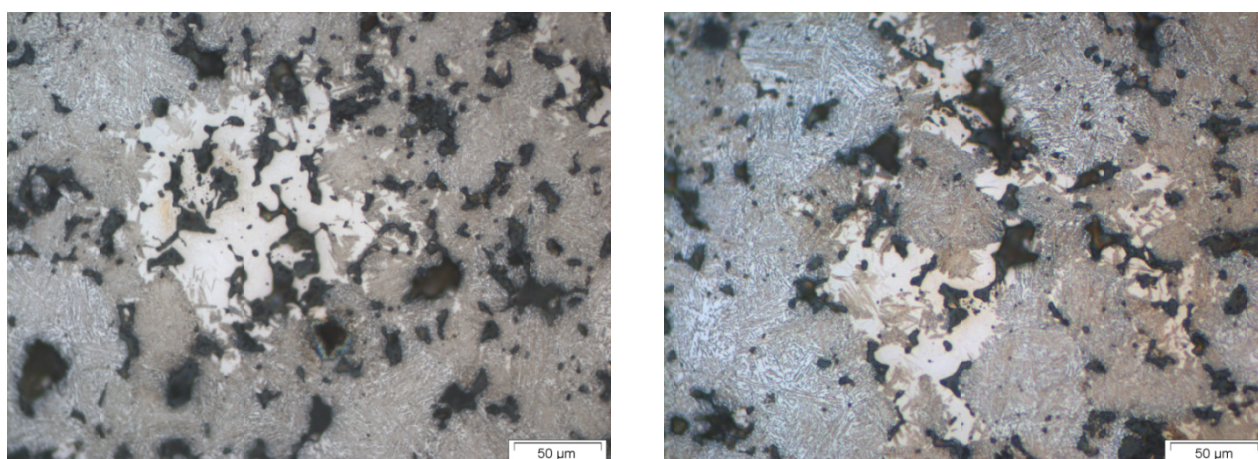
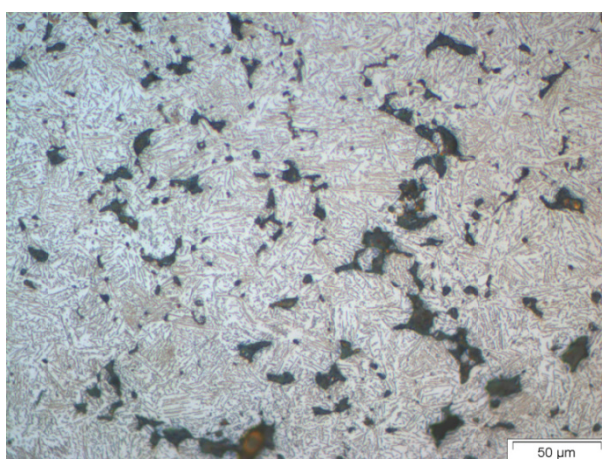


Figura C.7. Micrografías de los sistemas $\text{FeMo}_{\text{BASE}}$, $\text{FeMo}_{\text{AM45}}$ y $\text{FeMo}_{\text{AM240}}$: Ataque químico: 4%Picral:1% Na_2SO_4

Estudio de la fractografía

a) Tracción

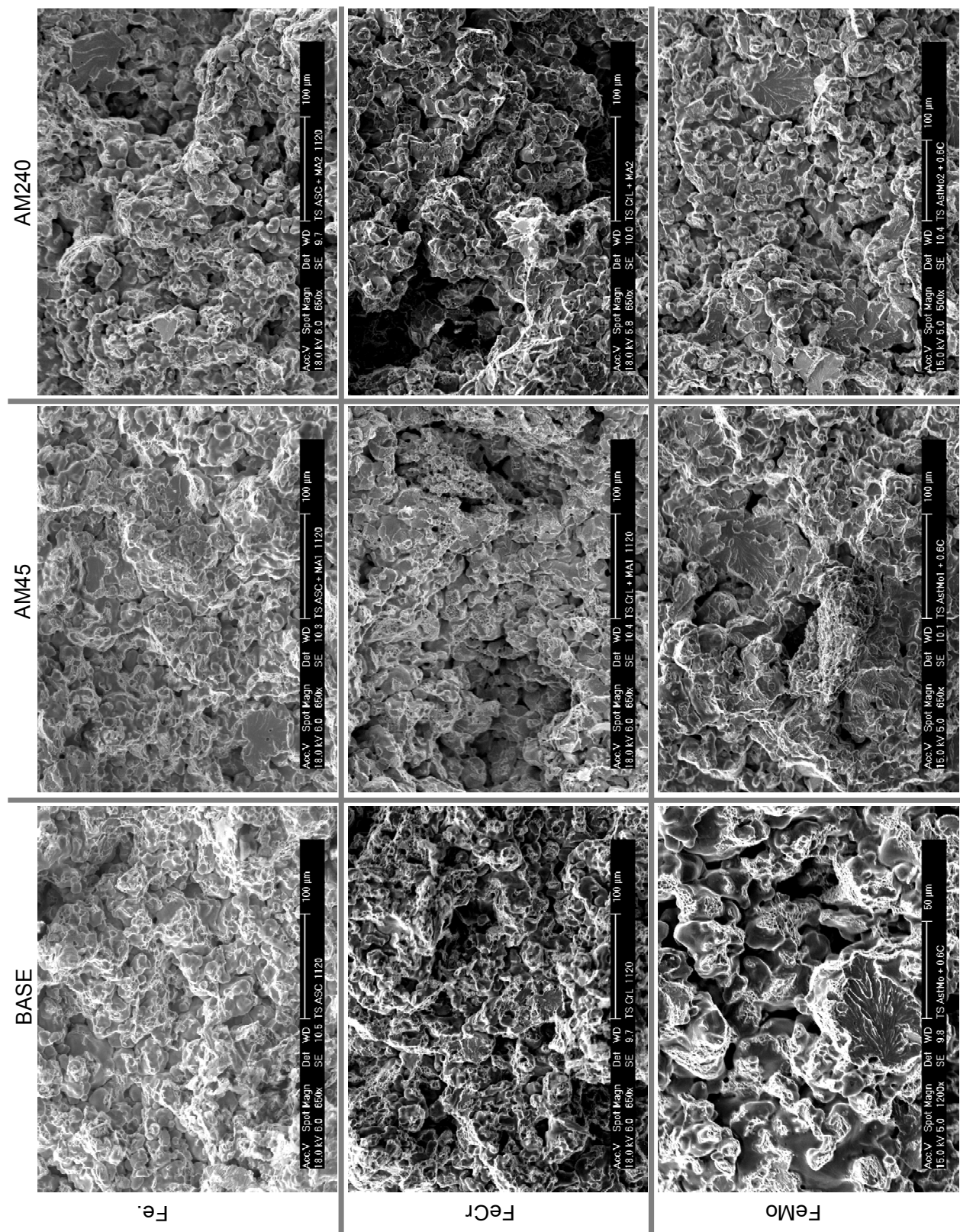


Figura C.8. Estudio de la superficie de la fractura de las probetas de tracción de cada uno de los sistemas sinterizados.

b) Impacto

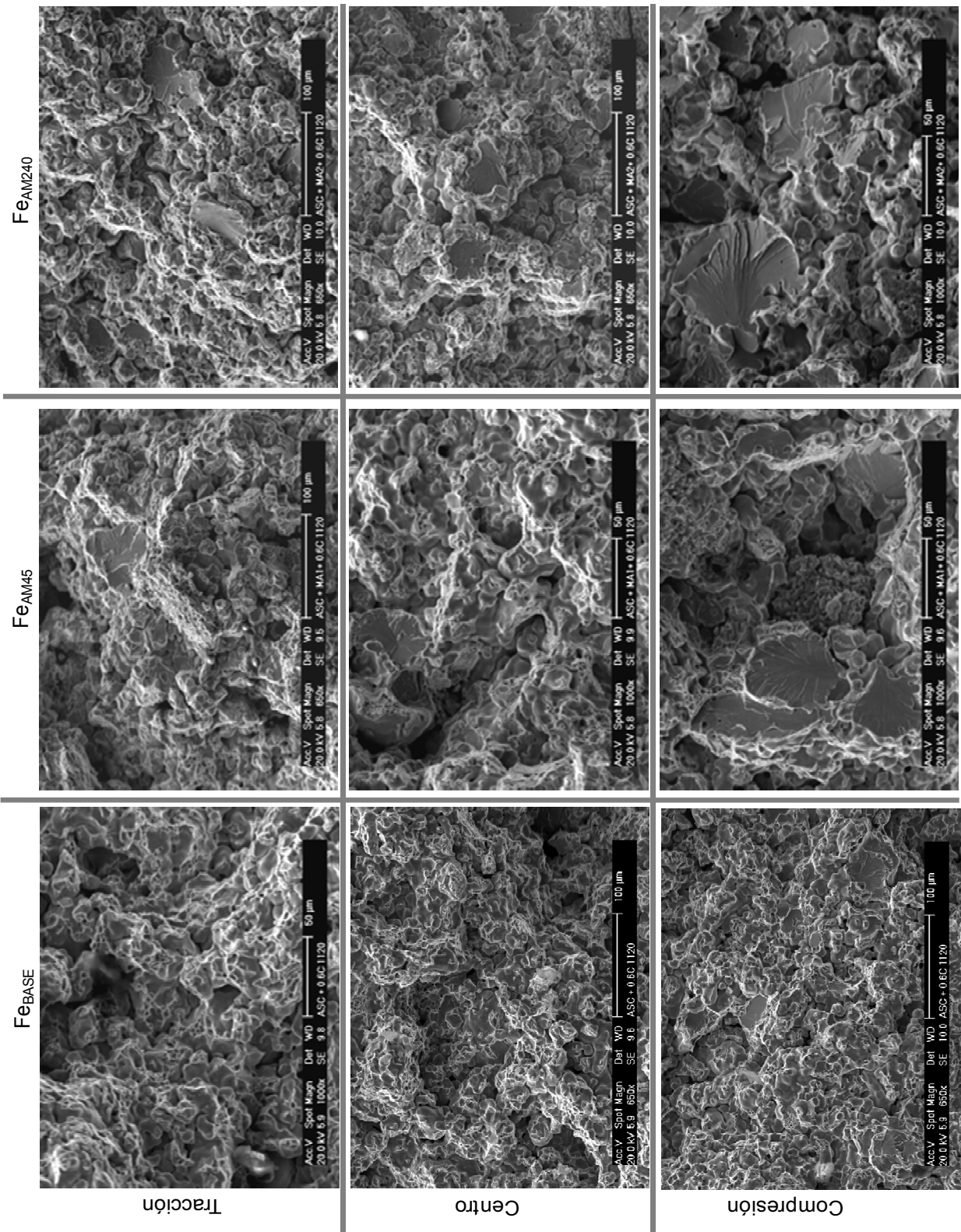


Figura C.9. Estudio de la superficie de la fractura de las probetas de impacto del sistema Fex sinterizado.

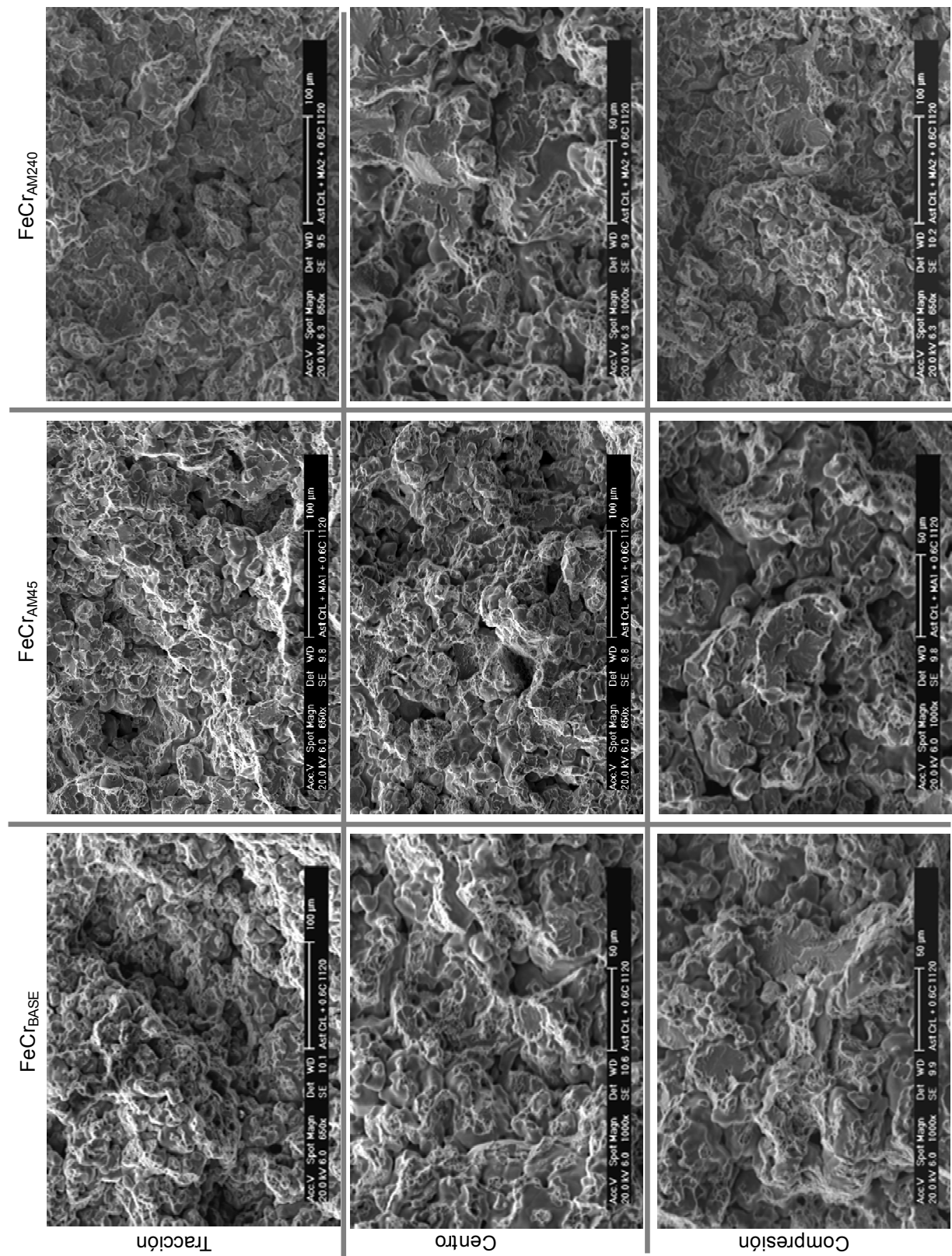


Figura C.10. Estudio de la superficie de la fractura de las probetas de impacto del sistema FeCr sinterizado.

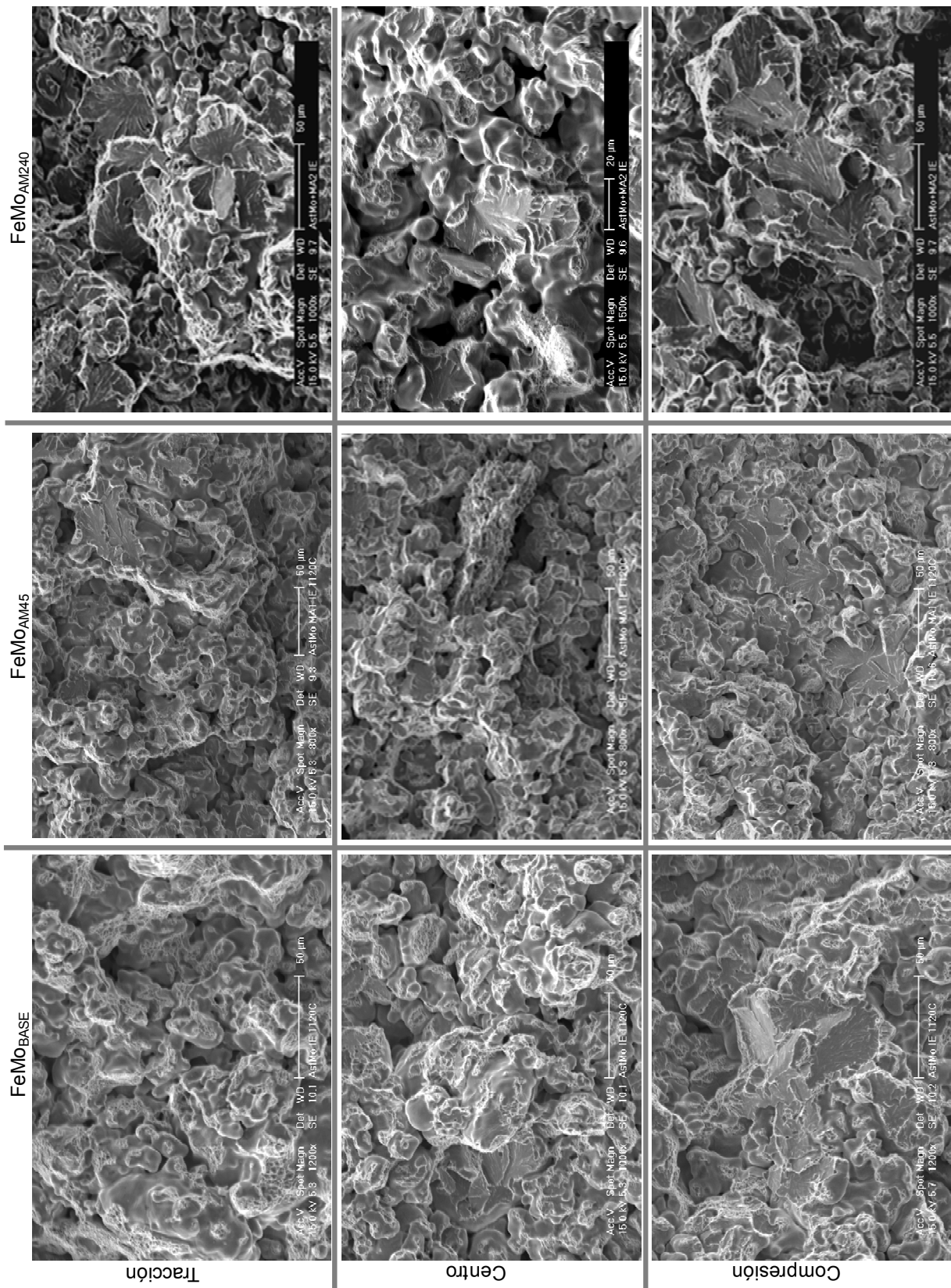
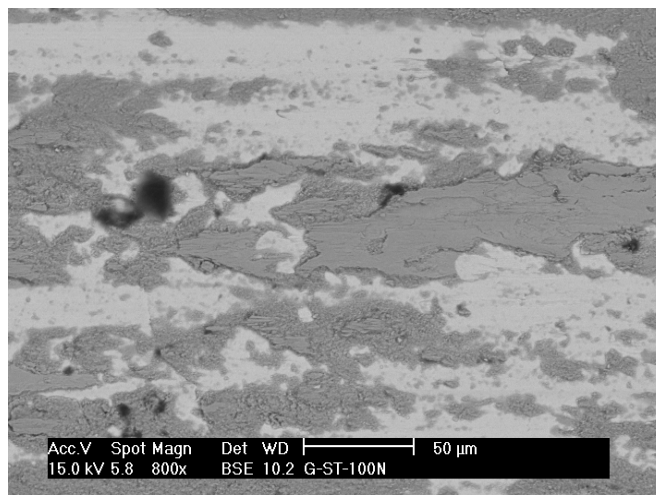
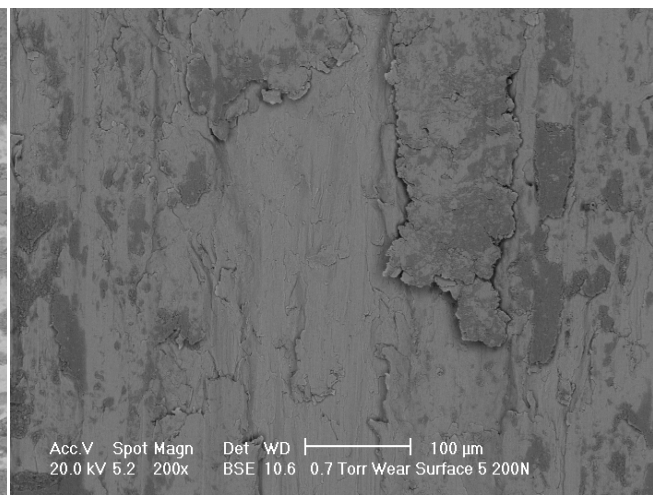


Figura C.11. Estudio de la superficie de la fractura de las probetas de impacto del sistema FeMo sinterizado.

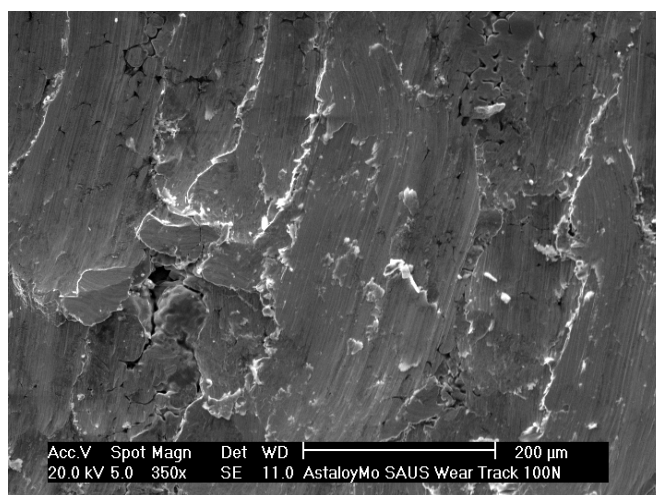
Desgaste: Detalle de las huellas de desgaste y residuos



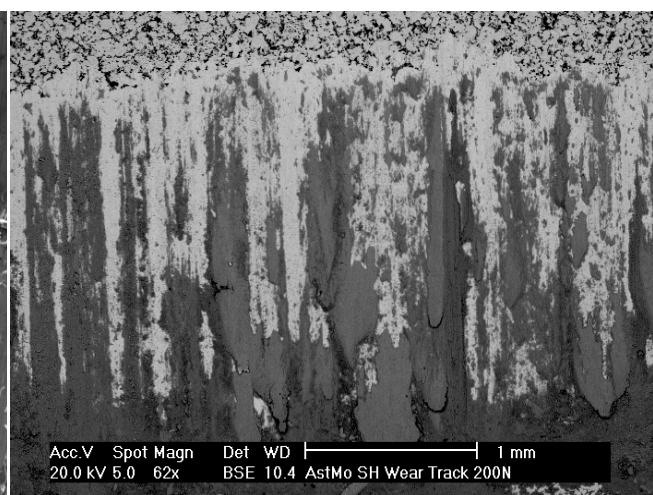
P4 100N (H)



FeCr_{AM240} 200N (A)

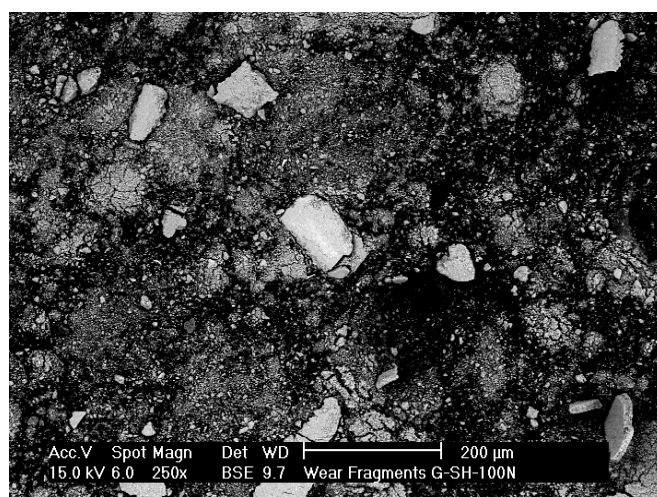


FeMo_{AM45} 100N (A)

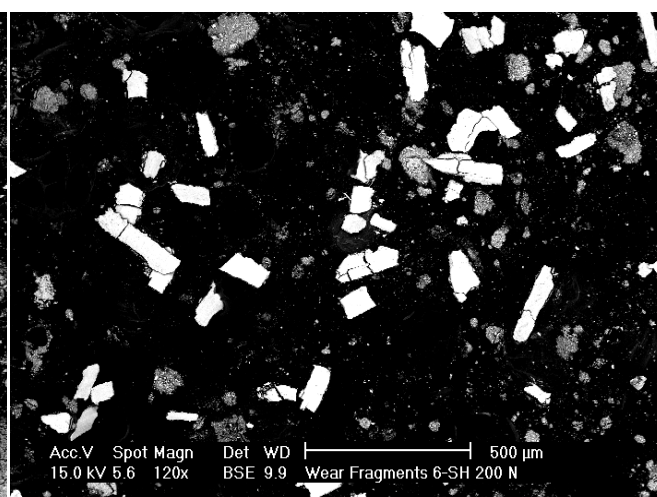


FeMo_{AM240} 200N (H)

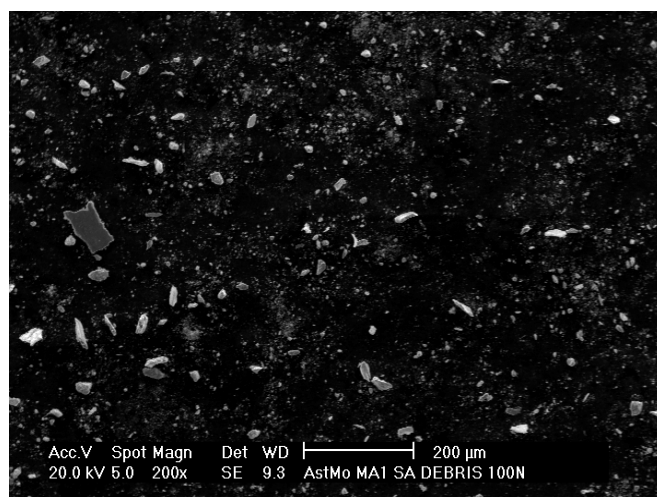
Figura C. 12 Pistas de desgaste de diferentes sistemas representativas de los mecanismos de desgaste ocurridos. *H* Endurecimiento, *A* temple bainítico



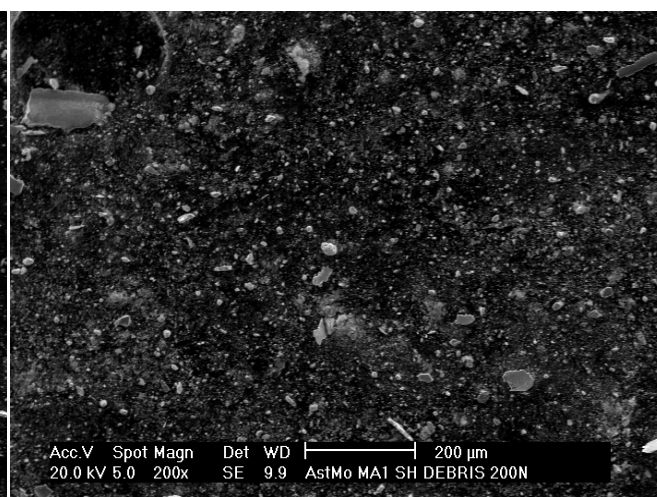
P4 100N (H)



FeCr_{AM240} 200N (A)



FeMo_{AM45} 100N (A)



FeMo_{AM240} 200N (H)

Figura C.13 Fragmentos de desgaste de diferentes sistemas representativos de los mecanismos de desgaste ocurridos.
H Endurecimiento, A temple bainítico

Summary

Index of contents

1. INTRODUCTION.....	V
2. OBJECTIVES	V
3. METHODOLOGY.....	VII
3.1 MATERIALS.....	VIII
a) <i>Prealloyed systems</i>	<i>viii</i>
b) <i>Prototype systems</i>	<i>ix</i>
3.2 PROCESSING OF MASTER ALLOYS.....	X
a) <i>Mechanical milling parameters</i>	X
b) <i>Heat treatment of milled powders</i>	X
c) <i>Techniques used in the characterization of mechanically alloyed products</i>	X
3.3 VALIDATION OF THE SYSTEMS CONTAINING MASTER ALLOYS	XII
a) <i>Attainment of green compacts</i>	<i>xii</i>
b) <i>Sintering process</i>	<i>xiii</i>
c) <i>Heat treatments</i>	<i>xiii</i>
d) <i>Characterization techniques of consolidated systems</i>	<i>xiii</i>
4 MAIN RESULTS	XV
4.1 MASTER ALLOY OPTIMIZATION	XV
a) <i>Milling mechanism identification</i>	xv
b) <i>Hardening induced to master alloy particles: Mechanical properties</i>	xxvii
c) <i>Thermal stability of master alloys</i>	xxxii
4.2. SINTERING BEHAVIOUR OF ALLOYING SYSTEMS MODIFIED WITH MASTER ALLOYS	XXXVII
a) <i>Thermal behaviour and sinterability</i>	xxxvii
b) <i>Microstructural aspects</i>	xxxix
c) <i>Physical properties and mechanical behaviour</i>	xliv
4.3 HEAT TREATMENTS ON MODIFIED LOW ALLOYED STEELS	XLVIII
a) <i>Determination of Ms</i>	xlviii
b) <i>Microstructural aspects</i>	li
c) <i>Mechanical properties</i>	liii
d) <i>Wear properties</i>	lvi
5 FINAL DISCUSSION	LX
6 MAIN CONCLUSIONS	LXII
REFERENCES.....	LXIV

1. INTRODUCTION

It is known that alloying systems attained by elemental mixture, diffusion bonded or those in which the alloying elements are introduced using a binder [1-7], have the disadvantage of a limited diffusion of the common alloying elements used in powder metallurgy, i.e. Ni, Cu or Mo. An incomplete diffusion results in a hardening of the final system far from the theoretical value expected by the presence of these expensive elements. Moreover, the addition of elements with high affinity for oxygen, such as Cr and Mn, in powder metallurgy alloys has always been an obstacle in the development of new alloying systems, because there is an important oxygen pick-up both during the attainment of the powder and during the sintering process. In addition, Mn can sublime [8] during sintering and, depending on how it is added into the system, the Mn vapours formed could deteriorate the furnace's refractory [9].

Many of these concerns have been the driving force for researchers in the PM field. Back in 1970 the first master alloys were developed [10]. These were complex carbides systems which main goal was to reduce the activity of Mn and Cr in terms of oxidation. Later on, further developments supposed the incorporation of master alloys which promoted the formation of a liquid phase during sintering [11]. Thus, the diffusion of the alloying elements was favoured and hence the densification was enhanced as well. Nonetheless, these systems were barely implemented in the industry at that time because of their high cost and the excessive wear that produced the carbides master alloys in the pressing tools. Almost a decade later, the research of systems containing master alloys was taken again pushed by the development of Fe-alloys with Cr, Mo and Mn and the tendency for attaining high performance sintered steels [12, 13].

Different methods have been used to produce the master alloys, complex chemical reactions, atomised powders in kerosene [14, 15] or mechano-synthesis [16, 17] just to name a few. Of all the methods employed so far, mechanical alloying which is an accessible and easy way to produce tailored master alloys. Mechanical alloying has proved to be an effective technique for the synthesis of large amounts of powder, with compositions that cannot be obtained by conventional methods, in short times and presents the advantage that it can be easily operated [18-20].

Many are the parameters involved in the milling process, but milling time is thought to be one of the most influential. Generally, the particle size of milled powders decreases with milling time until reaching a minimum value which in case of pure metals scales inversely with melting temperature. The kinetic of the milling process has been extensively studied [21-23]. Even though, most of these studies referred to the kinetics of the formation of oxides during the milling process, and there are only a few that report studies of the milling kinetics of metallic compounds. The presence of two phases from the beginning may modify the grain size evolution, phases formation and particle size [24-30].

In the present study, Fe-Mn master alloy powders were produced by high energy ball milling process. Different milling times were considered according to the alloying grade obtained in every step. It was also studied the kinetics of the formation of the solid solution Fe-Mn during the milling process in terms of crystal structure parameters and annealing treatments, using the software of analysis based on the Rietveld-Fourier method called 'MAUD' (Materials Analysis Using Diffraction) [31].

2. OBJECTIVES

Nowadays, the interest to attain low alloy Mn steels has been reinforced by two reasons mainly:

- 1- The European legislation REACH [32] classifies Ni as a potentially carcinogenic element, and its use in particulate form is prohibited.
- 2- For strategic reasons, the price of Mo has raised in an important way during the last years.

The challenge now, is developing new systems that could remain competitive in the PM industry. One possibility is the addition of Mn, taking the advantage of the improvement of the final properties and substituting Ni and/or Mo, obtaining systems with similar or superior properties.

In Figure S.1 are gathered the minimum properties defined as “objective” to achieve with the new Mn systems. Three different low alloy steels extensively used industrially have been chosen, with different contents of Ni, Mo and Cu. The data correspond to systems pressed and sintered at 1120°C.

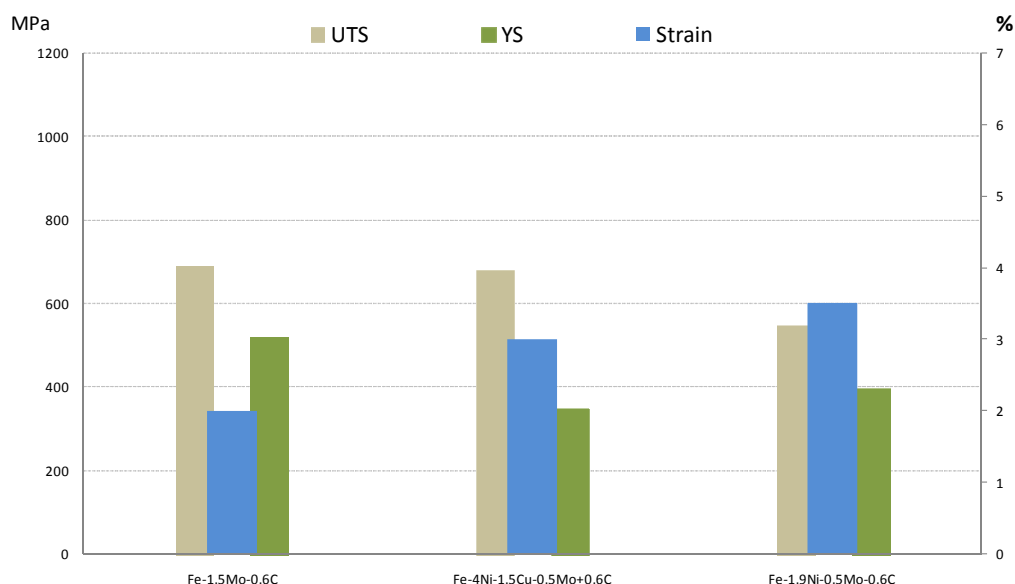


Figure S.1. Mechanical properties of low alloyed sintered steels already developed marked as objective.

The main objective is the fabrication and optimization of master alloys Fe-Mn to modify Fe-base alloying systems already developed, in order to achieve high performance final properties comparable to systems already present in the industry. Besides modifying these systems, Mn master alloys should be a partial or complete substitute of Ni and Mo. That is, the goal is to establish a method to modify alloying systems which bestow enough flexibility of results fitted to the final applications.

The achievement of objectives is structured in two main parts, first corresponds with the optimization of the master alloy attainment process via mechanical alloying. In this part are discussed the starting materials, the milling process parameters and heat treatments after the milling process were performed in order to study the hardening induced to the particles of master alloy.

The second part is focused in the assessment of low alloy steels which have been modified using the previously optimised master alloys. Finally, systems modified with master alloys where heat treated and their properties were compared to prototype systems with similar chemical compositions developed by Höganäs AB, in order to corroborate the optimization performed.

In Figure S.2 is shown a schematic diagram that resumes the main parts in which the experimental process is divided.

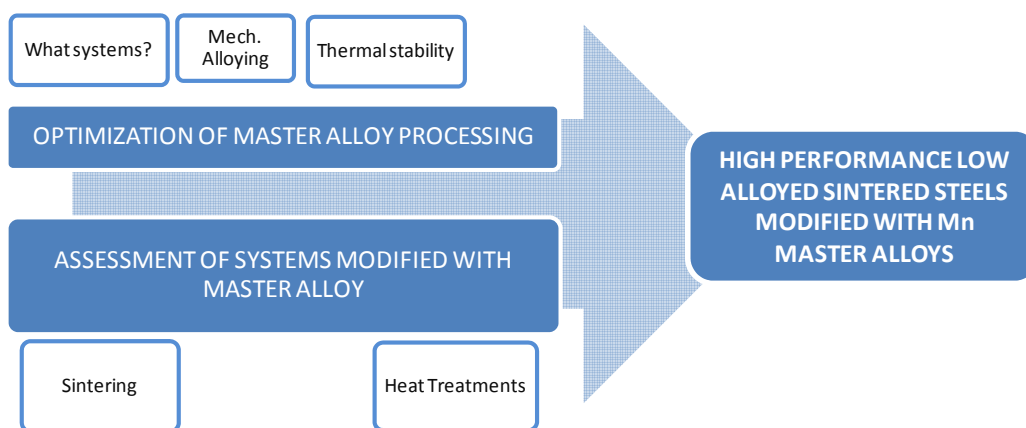


Figure S.2. Schematic diagram of steps performed to achieve final objective

In order to facilitate the understanding of the progress of the different processes performed during the realization of this work, in is shown the time scale of the most relevant steps (Figure S.3).

It is worth to point out that the optimization of the attainment process of master alloys is present during the whole period of the present research work, and at the same time, the rest of actions have been performed.

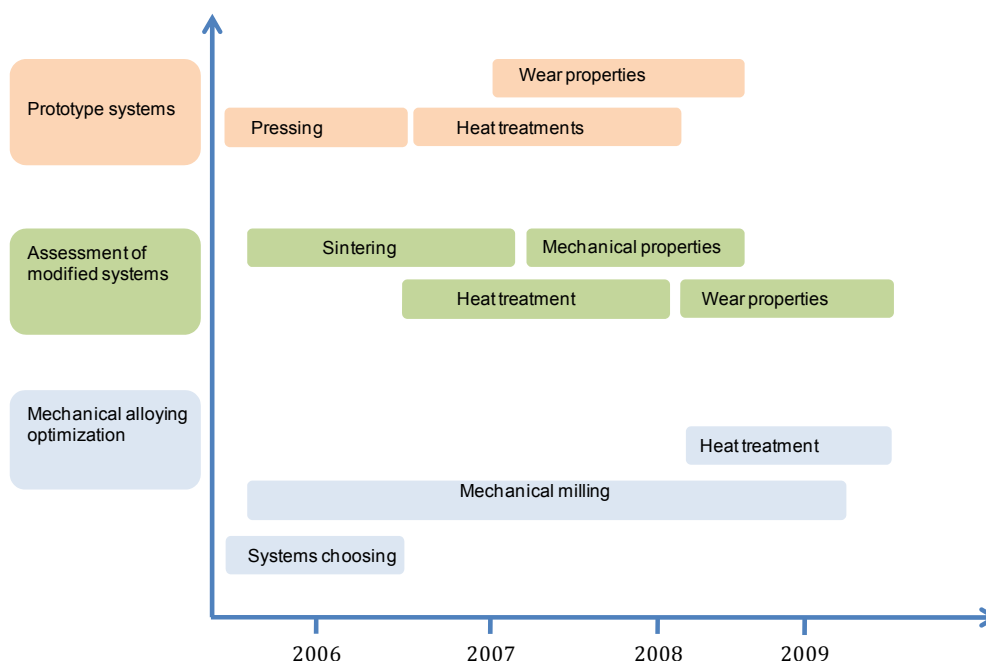


Figure S.3. Time scheme of experimental procedure.

3. METHODOLOGY

The experimental procedure is schematically represented in Figure S.4 and comprises two main parts. The first one includes the optimisation of the attainment process of master alloys of the three alloying systems considered. The second one deals with the mechanical validation of low alloy systems which contain the optimised master alloys.

The validation of these systems is further subdivided into two parts: the mechanical behaviour after conventional pressing and sintering processes and the mechanical characterisation of these systems after heat treatments.

Finally, the results obtained for the heat treated specimens were compared to the results attain for the prototype systems, with similar chemical compositions, but produced by atomisation.

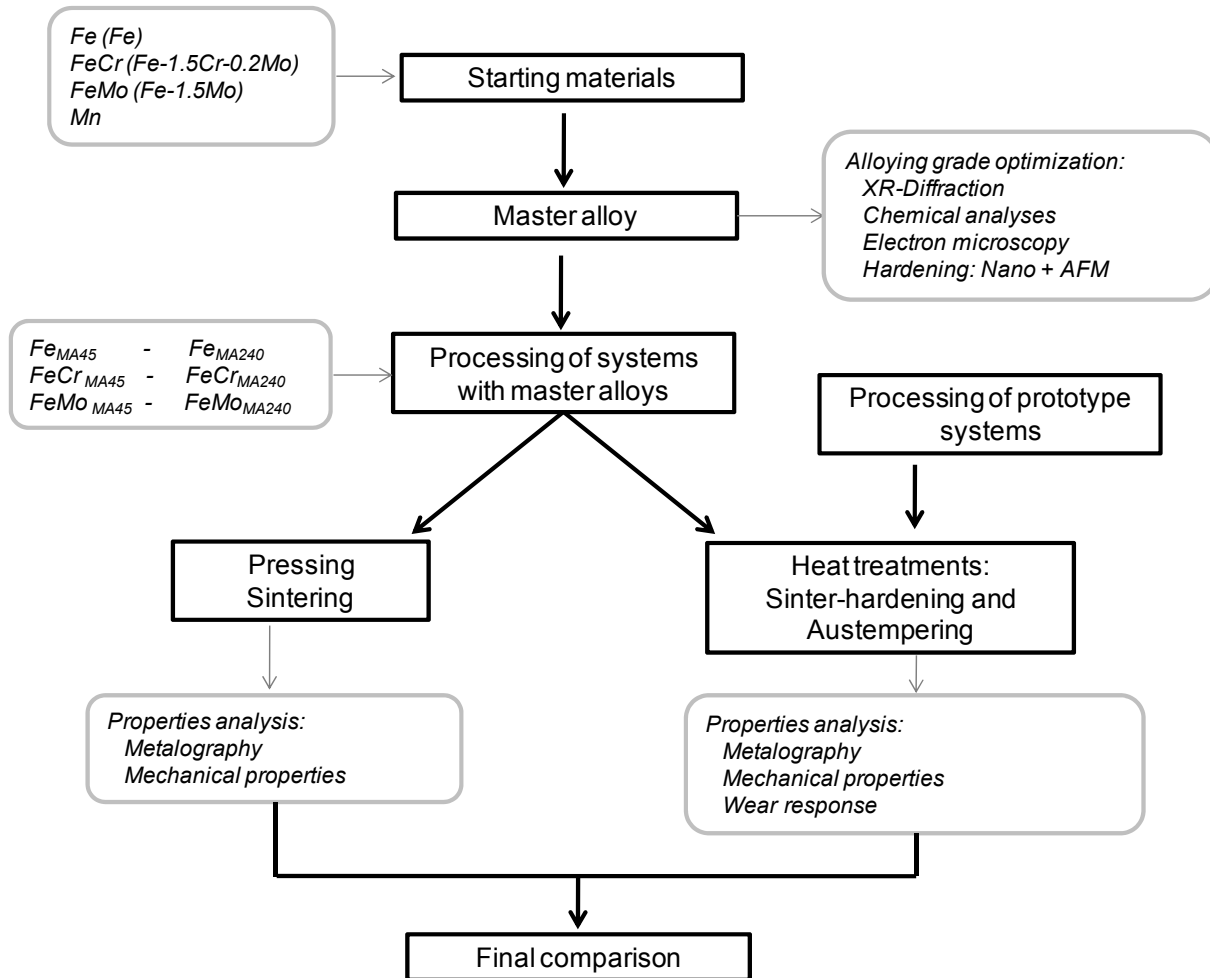


Figure S.4. General outline of the experimental procedure performed in order to fulfill the proposed objectives

3.1 Materials

a) Prealloyed systems

Three low alloy Fe-base systems commercialised by Höganäs AB have been chosen: ASC100.29, AstaloyCrL and AstaloyMo. All are water atomised powders and their composition and nomenclature used are shown in Table S.1.

Table S.1. Chemical composition of initial Fe powders [33].

Commercial name	Nomenclature	%Cr	%Mo	%C	%O _{TOT}
ASC100.29	Fe _{BASE}	-	-	<0.01	0.1
Astaloy CrL	FeCr _{BASE}	1.5	0.2	-	0.2
Astaloy Mo	FeMo _{BASE}	-	1.5	<0.01	0.1

Electrolytic Mn was supplied by HidroNitro S.A. and its chemical composition is shown in Table S.2.

Table S.2. Chemical analysis of Mn powders given by supplier.

%C	%S	%P	%Si	%Mn
0.01	0.016	0.006	0.016	Bal.

In order to facilitate the understanding of the progress of the work, in Table S.3 is explained the nomenclature used. Two different types of systems can be distinguished, the master alloys obtained via mechanical alloying, and the alloying systems into which these master alloys are added.

Table S.3. Nomenclature of master alloys and the alloying systems containing master alloys.

	Nomenclature	Composition
Milling system	M-Fe	Mechanical milling of system Fe
Master alloys	MA-Fe-Mn	Mechanically milled systems. The composition in the case of systems with Mn was 50% Mn powder and 50% Fe powder.
	MA-FeCr-Mn	
	MA-FeMo-Mn	
Alloying systems with master alloys	Fe _{MA45} – Fe _{MA240}	Systems containing 2% of master alloy attained after 45 minutes or 240 minutes of milling. 0.6 C was added in every case.
	FeCr _{MA45} – FeCr _{MA240}	
	FeMo _{MA45} – FeMo _{MA240}	

b) Prototype systems

Höganäs AB supplied a second family of alloys classified as prototypes. This family consists of four water atomised pre-alloyed systems which common element is Mn in different proportions, as shown in Table S.4.

Table S.4. Chemical composition of prototype systems.

Material	Composition
P1	Fe + 0.80Mn
P2	Fe + 0.80Mn + 1.0Cr
P3	Fe + 1.20Mn + 0.2Cr
P4	Fe + 0.70Mn + 1.2Cr + 0.4Mo + 0.4Ni

3.2 Processing of master alloys

a) Mechanical milling parameters

The milling process parameters can be categorized in two different groups regarding the mill and the process per se. These are gathered in Table S.5.

Table S.5. Milling process parameters.

Mill type	One body planetary <i>Fritsch Pulverisette®</i>
Vessel	316L (300 mL)
Ball:powder ratio	10:1
Grinding media	15 mm diameter AISI 420
Max. milling time	300 minutes
Rotational speed	400 rpm
Atmosphere	Argon
Process control agent	None

Master alloys with composition 50:50 %wt. (base Fe:Mn) were processed. Moreover, the system of pure Fe was milled as reference.

b) Heat treatment of milled powders

In order to study the thermal stability of the master alloys obtained by mechanical milling, an annealing treatment was performed on samples obtained after two different milling times. The times chosen were 45 and 240 minutes.

The treatments parameters were¹:

- Temperature/time: 900°C/30 min
- Atmosphere – H₂, cooling rate ~ 0.3 °C/s

c) Techniques used in the characterization of mechanically alloyed products.

The main techniques used to characterize the master alloys obtained by mechanical milling are briefly explained.

c.1) X-R diffraction

The objective of this analysis is study the crystallographic evolution of the master alloys. Diffractograms were performed with a *X'Pert Philipps Diffractometer* (Cu radiation $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) in the range 30-110° and a step of 0.02°. Master alloys of every system were analyzed after 45, 120, 180, 240 and 300 minutes of milling.

In order to identify the different phases the diffraction peaks obtained experimentally were compared to the theoretical ones using the JCPDS² patterns. The crystal parameters were calculated using the software MAUD [31] (*Materials Analysis Using Diffraction*) based on the

¹ Annealing treatment performed in a semi-industrial furnace at Höganäs AB, Sweden

² JCPDS-International Centre for Diffraction Data and ICDD are registered in the U.S. Patent and Trademark office

Rietveld-Fourier method and advised when there is peak broadening [18]. The lattice parameter a (Å), the crystallite size $\langle L \rangle$ (nm) and the microstrain $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%) were calculated.

The iteration system was approved when the convergence parameters R_w and σ were smaller than 30 and 1 respectively.

Besides, to corroborate the results obtained with MAUD, the Scherrer's equation (eq.S 1) [34] was taken into account.

$$\text{eq.S 1} \quad \beta = \frac{k \times \lambda_{\alpha 1}}{L \times \cos \theta} \text{ (rad)}$$

where k is a shape factor and equals 0.9 [35], β is the line broadening at half the maximum intensity in radians, λ is the x-ray wavelength (1.5405 Å) and θ is the Bragg's angle.

c.2) Scanning electron microscopy (SEM)

The main goal of this study is seeing the evolution of the composition and the microstructure of milled products. Besides, thanks to the analyzer EDAX DX-4 it was possible to determine the chemical composition semi-quantitatively and hence to estimate the alloying grade at different milling times.

The microscope used was a Philips XL-30 with W filament and an EDAX DX-4 electron dispersed spectroscopy (EDS) analyzer. The accelerating potential was in the range of 15-20 kV.

c.3) Chemical composition

In order to determine the evolution of the chemical composition of the master alloys the contents of O, N, C and S were measured after 45, 120, 180, 240 and 300 minutes of every system considered. The analyzers used were LECO TC-500 and LECO CS-200 for O-N and C-S respectively.

c.4) Image analysis

Using the software *ImageProPlus*® 5.0 the factors F_{circle} and F_{shape} were calculated according to the equations

$$\text{eq.S.2} \quad F_{\text{shape}} = \frac{F_{\text{min}}}{F_{\text{max}}}$$

$$\text{eq.S.3} \quad F_{\text{circle}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{área}}{\text{perímetro}^2}$$

c.5) Nano-indentation

The determination of the mechanical properties of nano-structured materials is not easy by conventional means. For this reason, the following experiment was thought. Prismatic samples (4x4x28 mm³) were pressed in a uniaxial floating die press at 700 MPa. Samples contained 50% of the system MA-FeMo-Mn after 45 and 240 minutes and 50% of base powder FeMo_{BASE}. Pressed samples were then polished following standard methods obtaining the microstructure shown in Figure S.5.

On these areas of interest a matrix of 17x17 indentations was performed with the equipment MTS *Nanoindenter XPK* with a Berkovich tip. Indentations were placed 5 µm away from each other, the maximum depth was 226 nm and the load speed was constant and equaled 10 nm/s.

The mechanical properties, Hardness (H) and Stiffness (E), given by the equipment and based on the Oliver and Pharr model [36], were represented as maps using the software MATLAB 6.0.

In order to correct the results predicted by the nano-indenter, it was necessary to scan the indentations surfaces to determine the existence of pile-up or sink-in phenomena. This scan was

carried out with an atomic force microscope (AFM) *Multimode Atomic Force Microscopy NanoScope*. The scanning resolution was 512 lines and the area scanned was from 16 to 25 μm^2 .

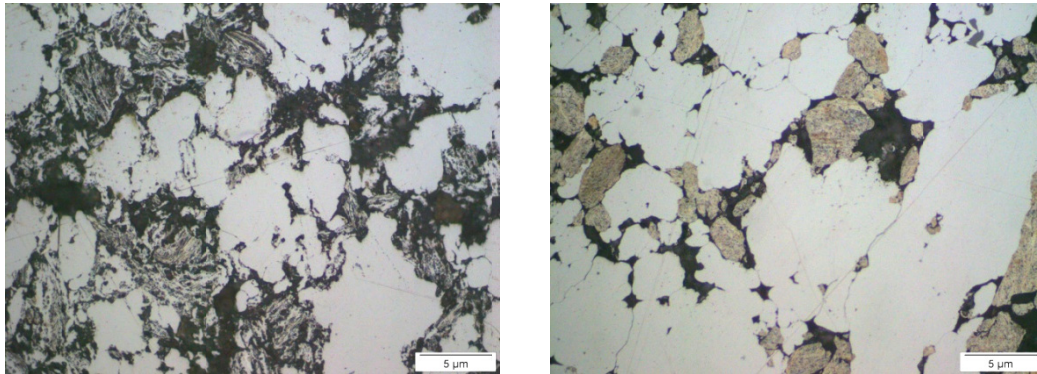


Figure S.5. Areas of interest for the nano-indentation study. In darker contrast, the MA-FeMo-Mn particles, *left* after 45 minutes and *right* after 240 minutes.

c.6) Thermal analysis

From the dilatometry results it was possible to determine the influence on densification of the addition of the master alloys to the alloying system, which has two contributions: the presence of particles with a high concentration of lattice defects, and Mn particles that penetrate into the Fe lattice and sublimate.

The dilatometry runs were carried out in an electronic dilatometer *Netzsch 402 ES* heating up to 1250°C and cooling down again after 30 minutes. Both heating and cooling rates were 5 °/min. The process was done under a N₂-10H₂ atmosphere.

Since the systems being studied are suitable to be heat-treated, it is important to know their transitions temperatures. Thanks to a dilatometer with an induction furnace (*Dilatometer DIL 805A/D Bähr-Thermoanalyse*) in which high heating and cooling rates can be achieved, it was possible to determine the martensite start temperature (Ms) of the systems based on FeCr and FeMo. This time, samples were heated at 10 °/s until a temperature of 1200 °C and after 15 minutes they were cooled down at rates from 1 to 6 °/s by the injection of 8 bar of N₂.

The samples used in both cases were uniaxially pressed as prisms (4x4x28 mm³) at 700 MPa to a density of approximately 7.0 g/cm³. Those samples which were tested for the determination of the transition temperature were pre-sintered at 700 MPa in N₂-H₂ atmosphere and the cut to fulfill the dilatometer sample dimensions (4x4x10 mm³).

3.3 Validation of the systems containing master alloys

Two master alloys of each system were chosen to study the validation of the final low alloy steels, one after 45 minutes and another one after 240 minutes.

a) Attainment of green compacts

Powder mixtures (Fe_x + 2% MA-Fe_x + 0.8% Wax + 0.6%C) were compacted in a double-effect press to a green density of 7.1 g/cm³. Two different geometries were considered, tensile and impact bars according to standards UNE-EN 10002-1:2002 [37] and EN 5754:1993 [38] respectively.

Right after the compaction tensile samples were measured, and so was the die cavity, in order to determine the spring-back occurred according to eq.S 2:

eq.S 2

$$S(\%) = \frac{100 \cdot (\lambda_c - \lambda_d)}{\lambda_d}$$

where λ_c is the length of the sample and λ_d is the corresponding length of the pressing die.

b) Sintering process

The sintering process was carried out in a continuous belt furnace in a N_2 -10H₂-CH₄ atmosphere at a temperature of 1120°C during 30 minutes. The cooling rate achieved in this furnace was 0.8 °C/s.

c) Heat treatments

In Table S.6 are reported the systems that were heat treated. In this case, besides the systems obtained with the addition of master alloys, the prototypes are also treated and will be useful not only to compare their results with the other family of materials, but also to verify the feasibility of the production of Mn systems from atomized powders.

Table S.6. Systems which were heat treated.

	Mn	Cr	Mo	C	Fe
Fe _{BASE}	-	-	-	0.6	Bal.
Fe _{MA45} Fe _{MA240}	1	-	-	0.6	Bal.
FeCr _{BASE}	0.15	1.5	0.2	0.6	Bal.
FeCr _{MA45} FeCr _{MA240}	1.15	1.5	0.2	0.6	Bal.
FeMo _{BASE}	-	-	1.5	0.6	Bal.
FeMo _{MA45} FeMo _{MA240}	1	-	1.5	0.6	Bal.
P1	0.8	-	-	0.6	Bal.
P2	0.8	1.0	-	0.6	Bal.
P3	1.2	0.2	-	0.6	Bal.
P4	0.7	1.2	0.4	0.6	Bal.

c.1) Sinter-hardening

Samples are sintering and hardened in a one-step cycle. First, the samples are heated up to 1250°C and held for 30 minutes in high vacuum, afterwards by the injection of 8 bar of N₂ the sample cool down to room temperature in a few seconds.

By putting a thermocouple in the centre of the samples it was possible to register the temperature of the sample at every instant, and hence it was also possible to determine when the phase transitions take place, because of the different thermal conductivity of the phases.

c.2) Sinter-austempering

The objective of austempering is the attainment of lower bainite microstructures in a single step process. The sintering steps of the thermal cycle are the same as in the case of sinter-hardening, that is, heating until 1250°C in high vacuum, and after 30 minutes the samples are cooled rapidly until a temperature of Ms+20°C, which is held for 60 minutes to ensure the complete transformation. The rapid cooling is achieved by the injection of 8 bar of N₂.

d) Characterization techniques of consolidated systems

The main aspects of the characterization of the consolidated systems are briefly explained subsequently.

d.1) Dimensional change

By measuring the length of the tensile samples before and after the sintering process it was possible to calculate the dimensional change according to eq.S 3:

$$\text{eq.S 3} \quad \Delta D(\%) = \frac{L_s - L_g}{L_g} \times 100$$

where L_s and L_g are the length of the sintered and the green specimen respectively.

d.4) Metallographic study

In order to prepare the samples for the metallographic study, standard procedures were followed. Once they were conveniently prepared they were etched with one of the agents shown in Table S.7.

Table S.7. Etching agents used for the metallographic study.

Agent	Composition	Applications
4% Picral [39]	4 g Picric acid 98 mL Ethanol	For ferrite and carbides structures. Does not reveal ferritic grain boundaries.
2% Nital [39]	2 mL de HNO ₃ concentrated 98 mL Ethanol	Common agent for carbon and low alloy steels. Reveals ferritic grain boundaries and constituents.
4% Picral-Na ₂ SO ₄ [40] In ratio 1:1	4% Picral 1 g Na ₂ SO ₄ in 100 mL of distilled water	Ideal for biphasic steels. Reveals bainite as dark brown, martensite as white and ferrite and austenite are revealed light brown.

The metallographic study went on with the observation of the microstructures with light optical microscopy (LOM) and SEM.

d.5) Mechanical properties

i. Hardness

Vickers hardness (HV30) was performed by using the equipment *GNEHM OM- Härteprüfer*. The indenter used is a diamond pyramid with an interface angle of 136°, according to standard ISO 146.

Microhardness (HV0.1) was measured with a *Zwick/Roell ZHV 2.5* equipment.

ii. Tensile test

Tensile tests were performed according to standard UNE-EN 10002-1 [37]. Tests were carried out in an electro-mechanical machine with a load of 50 kN and the elongation was registered with an extensometer which initial length was 38 mm. The load was applied at a rate of 1 mm/min.

iii. Impact test

Impact tests were done in an electrical Charpy pendulum of 50 J of energy according to standard MPIF 40 [41].

4 MAIN RESULTS

The results of the present thesis can be categorized in three main parts: The optimization of the mechanical milling process to obtain the master alloys, the sintering of the alloying systems with master alloys and the heat treatment of these alloys.

4.1 Master alloy optimization

a) Milling mechanism identification

In order to identify the mechanisms that occur during the milling process, the parameters to be considered are: composition of starting powders, particle morphology evolution with milling time and the distribution of the initial components.

a.1) Chemical analyses

During the milling process a great amount of mechanical energy is generated. Generally, when a metal is deformed plastically by cold working, most of the energy involved in the process transforms in heat. A small amount of that energy is kept as internal energy of the material by creating lattice defects and micro-strains.

Moreover, this energy, together with the nature of the elements being milled, define the milling mechanism. The oxygen content evolution is linked to the particles morphological developing. According to the theory of the mechanical milling process for a ductile-fragile system [42, 43], during the first steps of the process predominate deformation and fracture phenomena. That is, due the ductile character of Fe it will experience plastic deformation whereas Mn particles, more brittle, fracture.

If the heat involved in the process raised to a certain point the powder temperature, it could induce simultaneous recuperation and recrystallization during the milling, or even favor chemical reaction between the elements being milled. Furthermore, as the milling process goes on, the material reaches a meta-stable state in which the lattice defects concentration is too high resulting in an activation of the powder and hence the chemical reaction. In spite of the high energy involved in the milling process considered, the oxygen content was kept to value relatively low, always below 0.6% (Figure S.6), stabilizing after 120 minutes of milling.

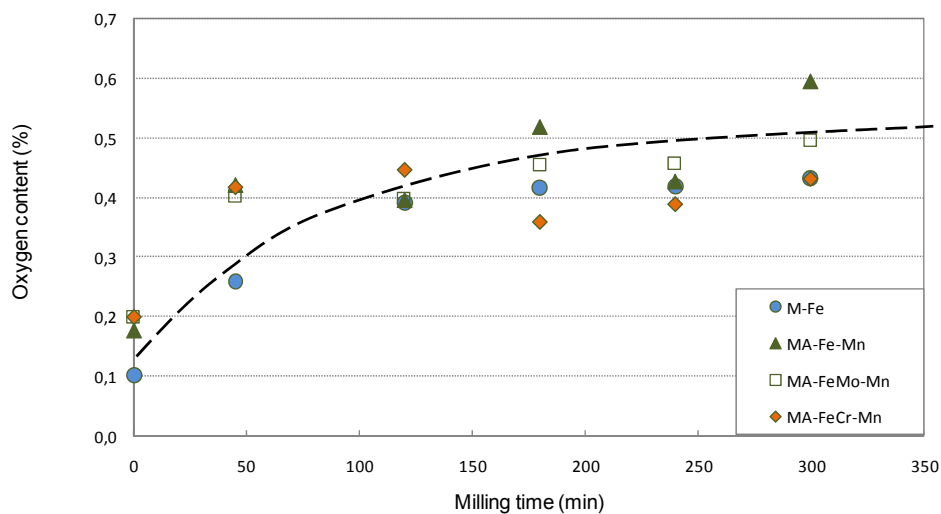


Figure S.6. Oxygen content evolution with milling time.

To study the effect of Mn, the milling process of the system Fe_{BASE} was also performed. If the Mn containing systems are compared to the reference system Fe_{BASE} , it is observed, that there were

not significant differences in the oxidation occurred,. This means that the alloying elements have little effect on the oxidation happening during the milling process.

The evolution of the oxygen content follows an asymptotic equation of the type eq.S 4, for every system studied. The values of the constants k_1 , k_2 and k_3 besides the fitting parameter (R^2) are gathered in Table S. 8

$$\text{eq.S 4} \qquad y = k_1 + k_2 \cdot e^{\frac{-t}{k_3}}$$

This kind of empirical law corresponds to oxidations processes in which there is an accurate control of the process, by the formation of oxide layers with an ionic and/or electronic conductivity very low or almost negligible. Therefore, the instant the oxide layer reaches a certain thickness, it stops growing. The distortion of the lattice induced by the continuous collision of the balls inside the milling vessel can hinder the ionic motion, and therefore favour this kind of kinetic law.

Table S. 8. Parameters of the equations fitted to the kinetics of oxidation for every master alloy and milling system.

System	k_1	k_2	k_3	R^2
M-Fe	0.436	-0.337	65.679	0.997
MA-Fe-Mn	0.502	-0.314	47.846	0.869
MA-FeCr-Mn	0.405	-0.205	1.022	0.880
MA-FeMo-Mn	0.457	-0.254	35.489	0.923

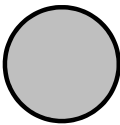




a.2) Morphology of the particle

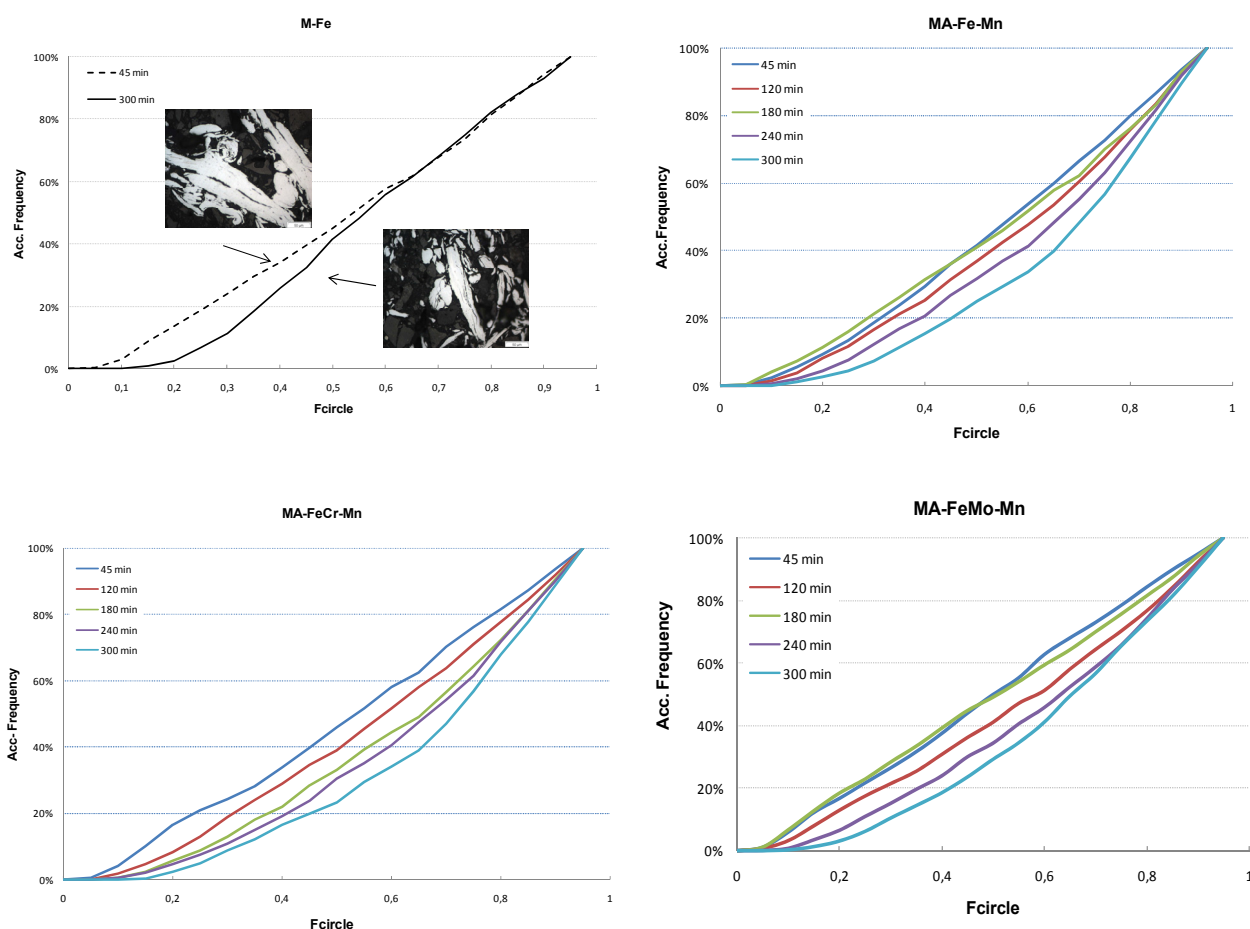
To quantify the changes in the morphology of the particles the accumulative frequency of the *Fcircle* was studied. As it is seen in Table S.9 for spherical particles *Fcircle* equals 1 and the more irregular the particle the smaller is the *Fcircle* parameter.

The system M-Fe should follow a ductile-ductile mechanism. Hence, during the first hours of the milling process plastic deformation and cold welding phenomena predominate. As can be seen in Figure S.7, the *Fcircle* slightly increases after 300 minutes. During the first 45 minutes predominate the deformation phenomena which results in flattened particles, similar to a theoretical rectangle with an *Fcircle* of 0.45. Experimentally, it is obtained that 40 % of the particles have an *Fcircle* smaller than 0.45. By increasing the milling time, the welding phenomena start to happen and this fact can be perceived by the reduction on the frequency of low values of *Fcircle*.

On the other hand, Mn master alloy systems showed a different evolution. Mn particles change the milling mechanism to ductile-fragile, so the hardening induced to the particles has two sources, the plastic deformation and the introduction of Mn into the Fe lattice. The higher hardening promotes the fracture of the particles and cold welding of those, reducing the predominance of deformation phenomena. Finally, in systems containing Mn, about 50% of the particles have a *Fcircle* greater than 60% after 300 minutes, which is in accordance with previous results [44].

Table S.9. Theoretical values of several particle geometries.

Morphology					
$F_{\text{circle}} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \text{area}}{\text{perimeter}^2}$	1	0.79	0.78	0.45	0.33

Figure S.7. Evolution of the morphology of master alloy particles. Study of the accumulated frequency of F_{circle} .

a.3) Study of microstructure, shape and size of master alloy particles

The micrographs of the system M-Fe obtained after 45, 240 and 300 minutes (Figure S.8) show the evolution of the particle morphology according to the milling mechanism postulated by [42].

During the first minutes of milling the flattening of the particles generates new non-oxidised surfaces, resulting in an increase of oxygen content. Besides the plastic deformation, cold welding is starting to occur.

Going to longer milling times, the predominant mechanism is the cold welding. Simultaneously, equiaxial particles form due to the continuous collision of the particles with the grinding media.

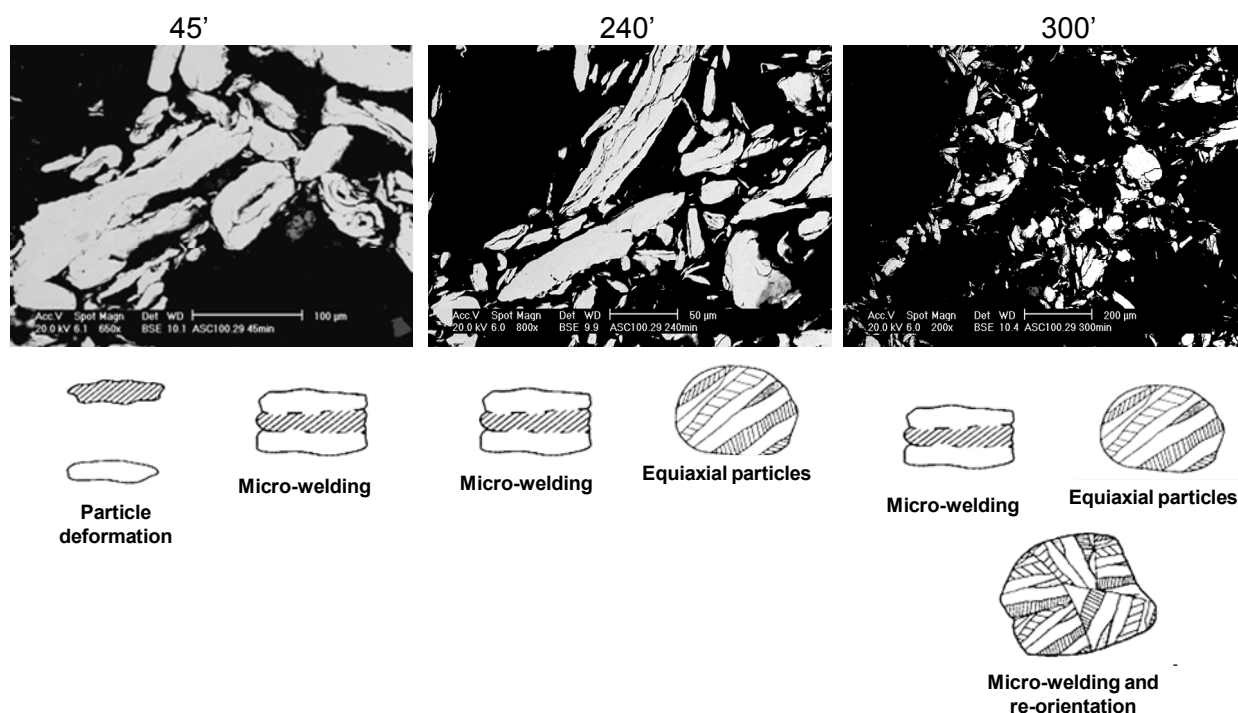


Figure S.8. Study of the milling mechanism of system M-Fe according to ductile-ductile model postulated by [42].

The addition of Mn modifies the phenomena that take place. In Figure S.9 are shown the most relevant steps of the milling process of the system MA-Fe-Mn. After 45 minutes most of Mn particles have been already trapped by deformed Fe particles. Most of the fraction of smaller particles corresponds to free Mn, although there is a small fraction of free Fe particles, as the semi-quantitative analyses shown in Figure S.10 have proved. During the first 45 minutes co-exist the fracture of Mn particles, the deformation of Fe particles and the welding of both. Finally, due to the hardening induced by these phenomena, fracture of composite particles does also take place.

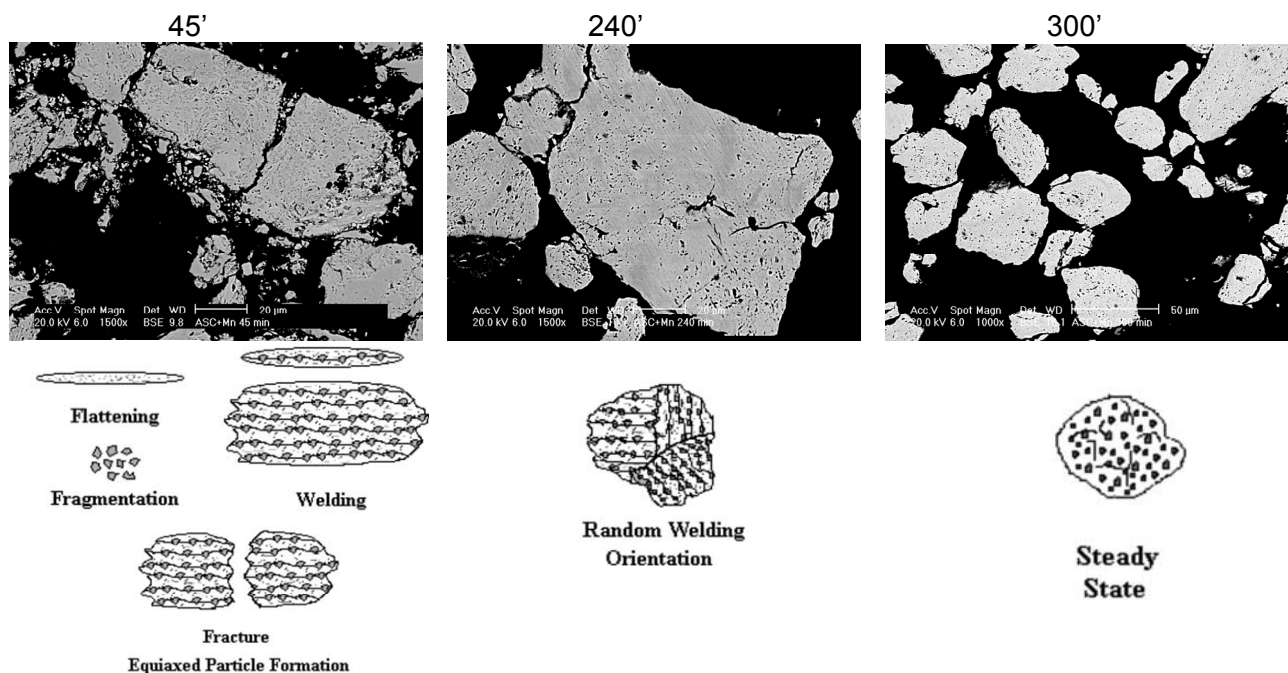


Figure S.9 Study of the milling mechanism of system MA-Fe-Mn according to ductile-brittle model postulated by [44, 45].

At the end of the process, only composite particles are observed. The hardening induced to these particles is very high and hence the predominant mechanism is their random welding leading to final stationary state in which particles become more round.

On the other hand, looking at the chemical analyses using the EDS detector (Figure S.11) the Mn content never varies from the initial composition. Consequently, it can be affirmed that after 120 minutes Mn carriers particles are already attained. Nonetheless, 120 minutes is not long enough time as to obtain very homogeneous particles, therefore longer times are necessary to increase the homogeneity of the particles of master alloy.

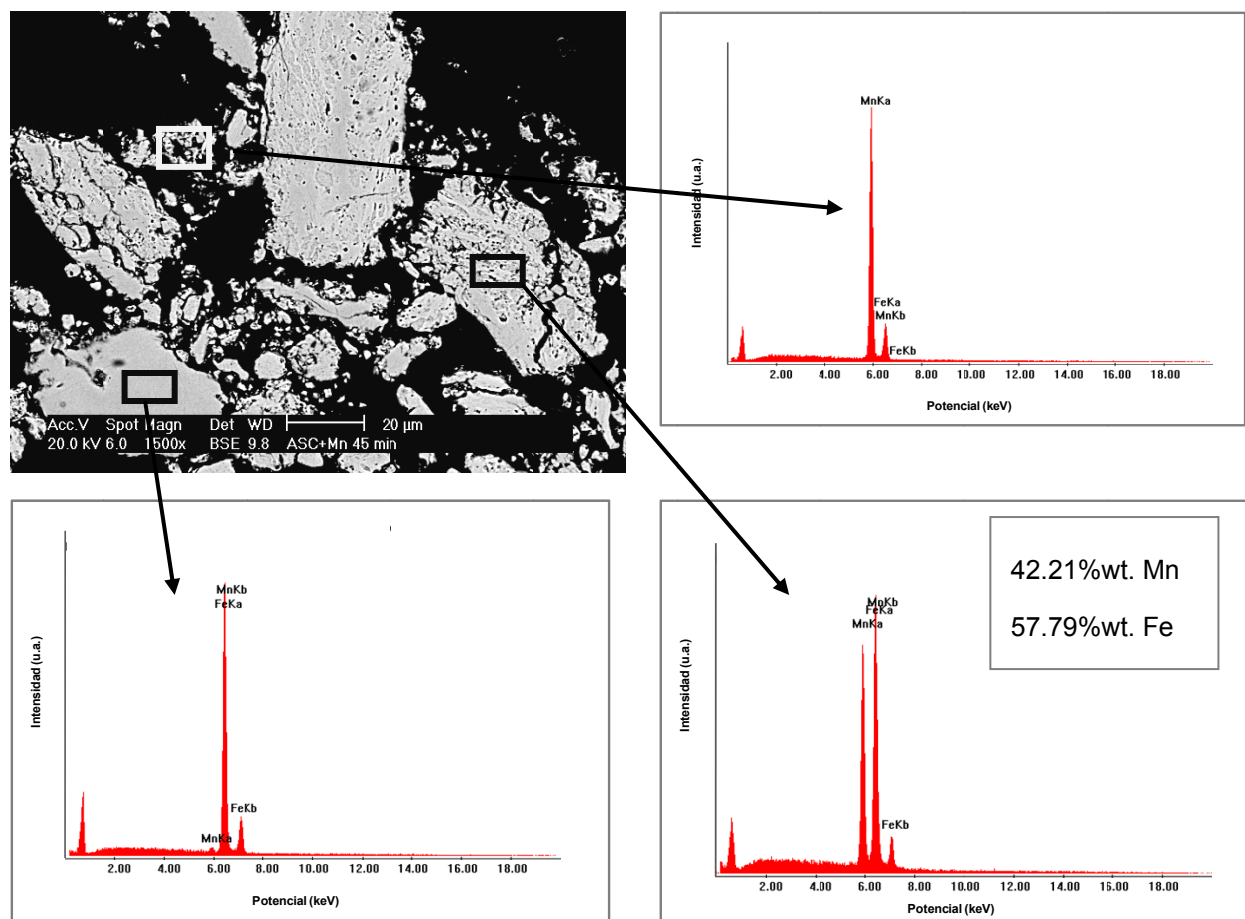


Figure S.10. Semi-quantitative chemical analyses of system MA-Fe-Mn after 45 minutes of milling..

In the last steps of the milling process it is perceived porous particles. This porosity could be the result of the process parameters employed, since they involve a great amount of energy. By raising the energy of the process, the plastic deformation could happen faster and be higher. The deformation could result in the generation of micropores between the welded particles or, since the porosity is evident after 180 minutes, even the excessive hardening could promote the formation of cracks.

The milling process of the systems MA-FeCr-Mn and MA-FeMo-Mn does not vary substantially from the milling of the system MA-Fe-Mn previously showed. All systems follow a ductile-fragile milling mechanism.

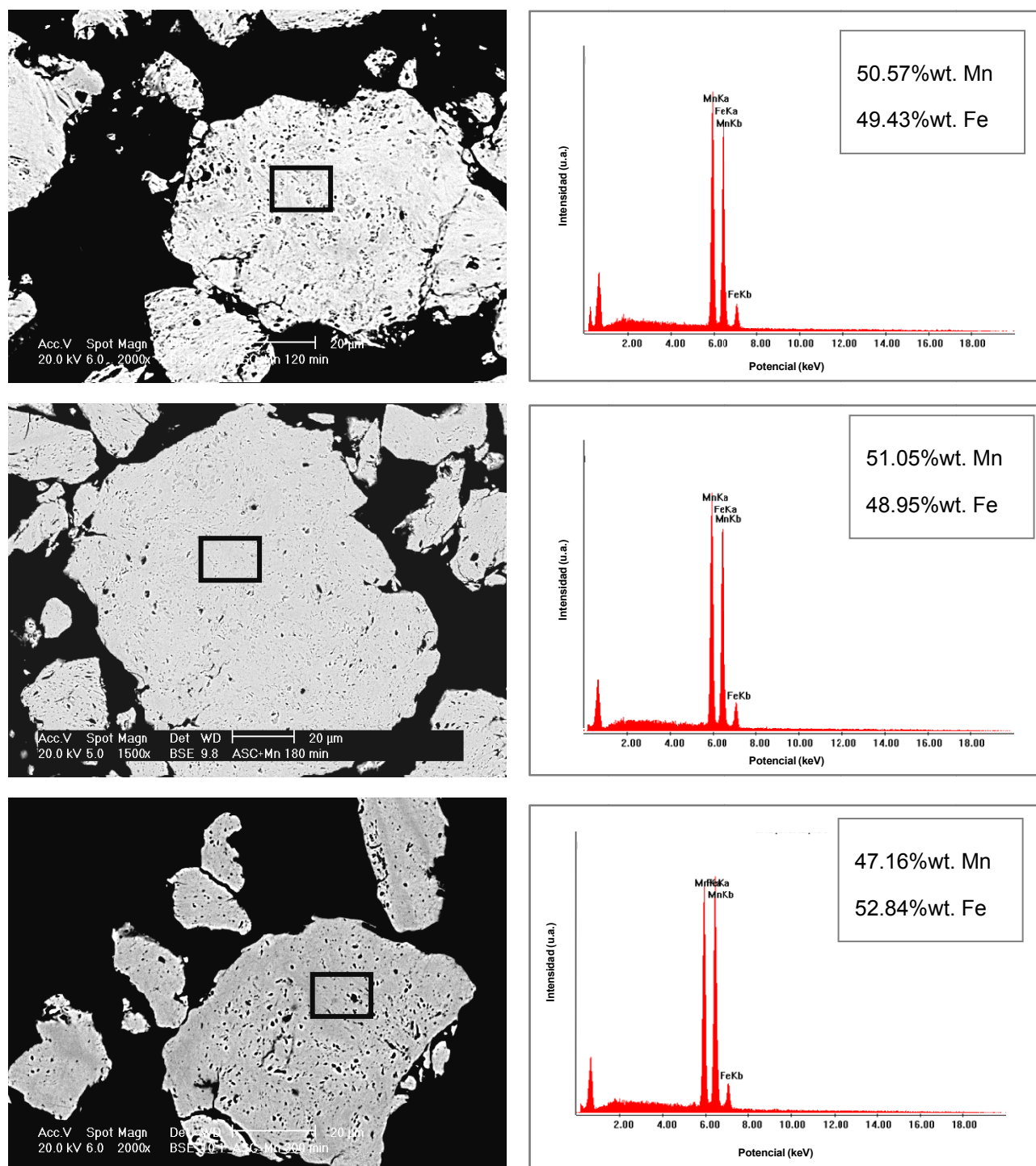


Figure S.11. Semi-quantitative chemical analyses of system MA-Fe-Mn.

a.4) Crystalline characterization

The study of the evolution of particles morphology, can suggest that a solid solution is being formed. Nonetheless, in order to corroborate this presumption the diffraction patterns were studied.

i) Phases evolution with milling time

The increase of the mechanical energy involved in the milling process is seen as a broadening of the diffraction peaks of patterns shown in Figure S.12.

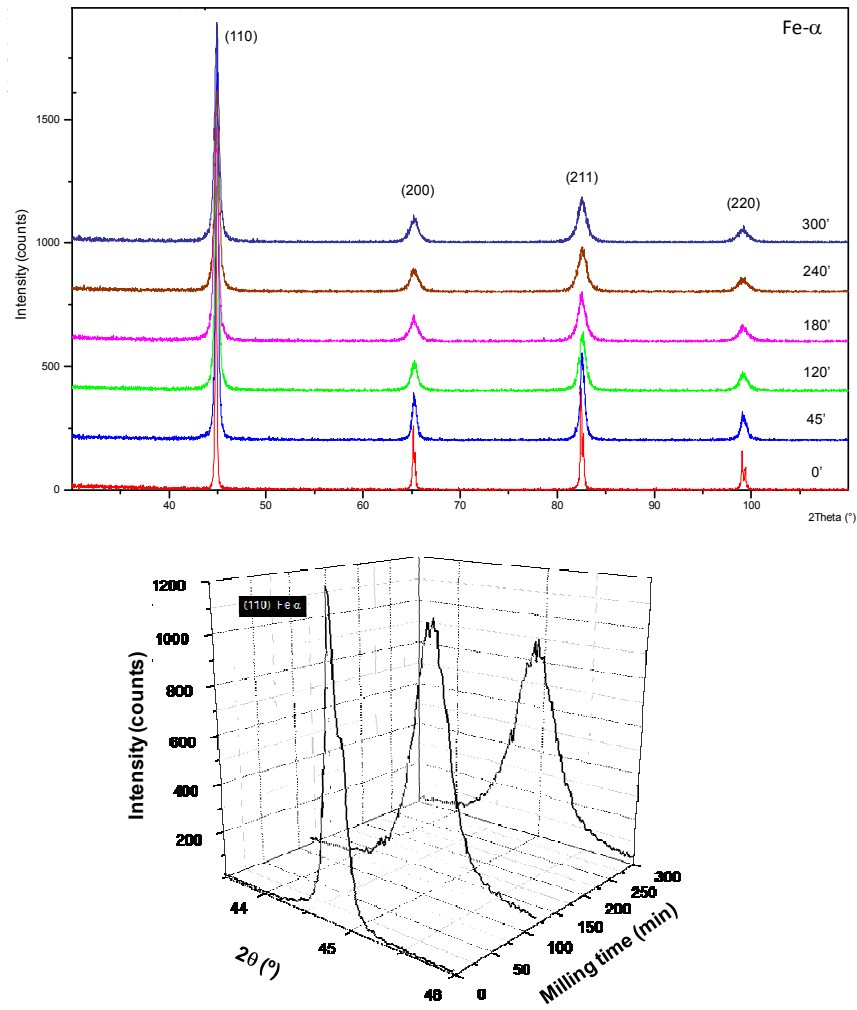


Figure S.12. *Up* Crystal structure evolution of master alloy particles of system M-Fe with milling time. *Bottom* detail of peak displacement corresponding to plane {110}.

The initial narrow peaks of the Fe- α phase broaden and decrease their intensity with milling time. The reduction of the intensity is basically due to the reduction of coherent crystallite domains and the increase of the deformation of the lattice. Furthermore, the displacement of the peaks of the Fe- α phase to higher angles means the lattice parameter “a” has increased [46].

The presence of Mn in the milling system changes dramatically the alloying process although the reduction of the intensity and the broadening of the peaks are still seen because of the same reasons said before. The decrease of the crystallite size and the modification of the lattice parameter are altered with the introduction of Mn in the Fe lattice. Moreover, with longer milling times, it is possible to introduce enough Mn into the Fe lattice as to promote the phase transition Fe- $\alpha \rightarrow$ Fe- γ .

In the case studied it is seen that this transformation happens as Fe- γ peaks are observed (Figure S.13). The reason why Mn diffuses into the Fe lattice and not vice versa is that the diffusivity ratio of Mn/Fe is 2.5 [47], that is, Mn diffusivity is more than twice Fe diffusivity.

$$\text{eq.S 5} \quad \frac{Mn(\gamma-Fe)}{Fe(\alpha-Mn)} = 2.5$$

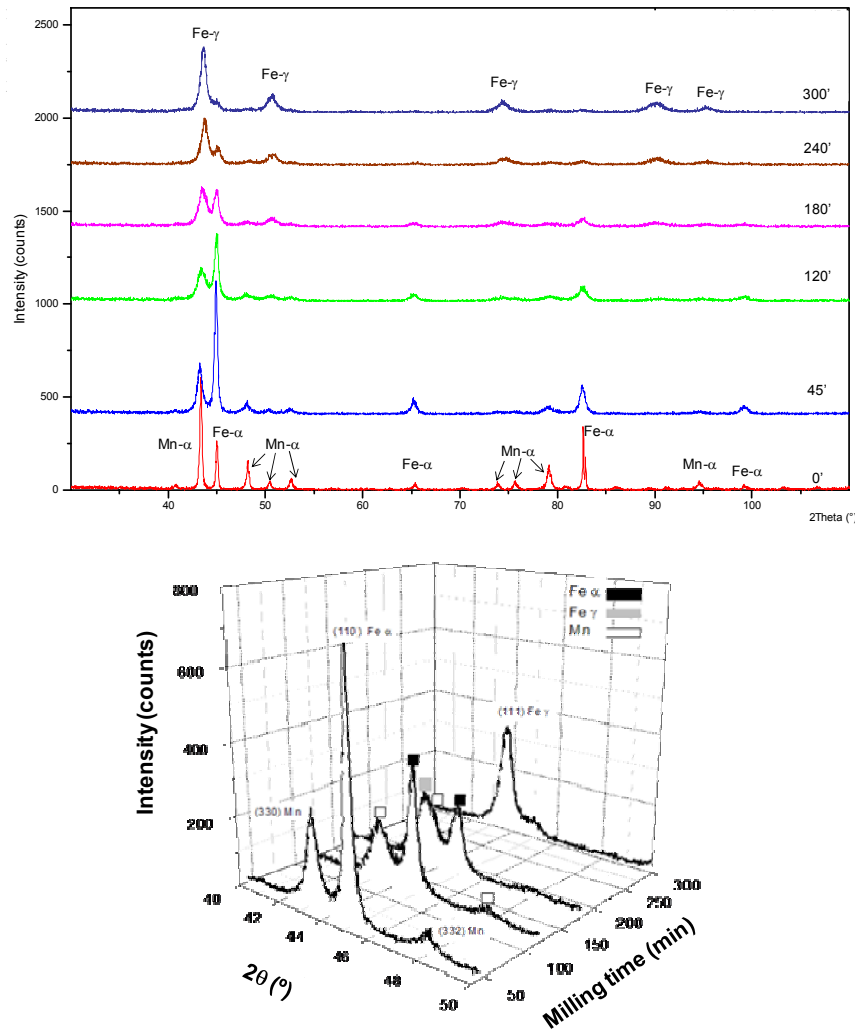


Figure S.13. *Up* Crystal structure evolution of master alloy particles of system MA-Fe-Mn with milling time.. *Bottom* detail of peak displacement corresponding to plane {110}. Fe- α γ and {330} Mn- α and the formation of {111} Fe- γ .

As the milling process goes on, according to the previous microstructural study where it was seen that after 45 minutes the highly deformed Fe particles trapped Mn particles. That is why after 45 minutes there is a dramatic reduction of the intensity of the peaks of both phases. After 120 minutes the first Fe- γ peaks are observed, hence the formation of the solid solution Fe-Mn is proven.

Other works [48-50], have proven that the evolution of the structure of mechanically alloyed powders can be divided in three different steps; first, there is a grain refinement, second the solid solution is formed and finally new phases can form.

In the final state of the milling process of the system MA-Fe-Mn, a master alloy completely austenitic is attained. Therefore, the milling process ends with an austenitic master alloy with a much distorted lattice and thermodynamically activated.

The phase fraction was calculated using the software MAUD and the evolution of that with milling time is shown in Figure S.14. The evolution of the diffraction peaks obtained for the pre-alloyed systems was quite similar to that of system MA-Fe-Mn. Nonetheless, some differences are perceived. The milling process of systems MA-FeCr-Mn and MA-FeMo-Mn finalizes with a master

alloy predominantly austenitic with a small fraction of remaining ferrite. In these cases both Cr and Mo are α -stabilizer elements and that is why the transition to Fe- γ is postponed.

This result is more stressed in the case of FeMo. Due to the ferrite stabilizer character of Mo the energy needed to introduce Mn into the Fe lattice and promote the polymorphic transition is higher.

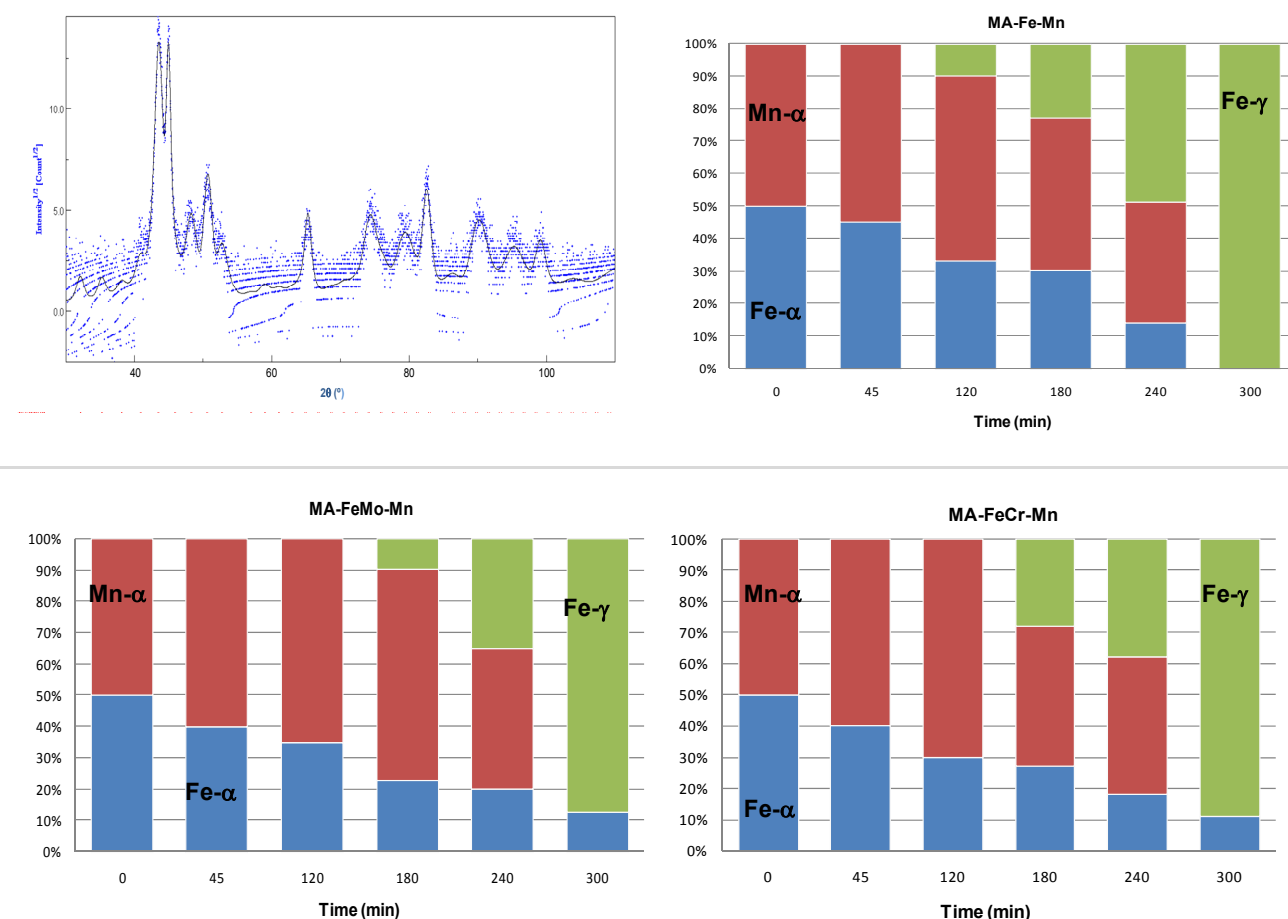


Figure S.14. Identification of the start of the polymorphic transition Fe- α \rightarrow Fe- γ in systems MA-Fe-Mn, MA-FeCr-Mn y MA-FeMo-Mn with software MAUD. *Up-left*. Experimental diffractogram (blue) and fitting curve (black):

It is important to clarify the meaning of the calculation of the phase fraction by MAUD. It is seen that after 45 minutes of milling there is an increase of the fraction of Mn- α on the expense of Fe- α . This result is quite senseless since it would mean that new Mn- α phase is being generated. For this reason, with the compositional study it is only possible to determine the moment the transition Fe- α \rightarrow Fe- γ takes place, besides facilitating the study of the evolution of the lattice parameters.

ii) Crystallite size and micro-strain.

The mechanical milling of metals is associated with a reduction of the crystallite size; in fact, this technique has been used in various works to obtain nano-structured systems [18, 25, 27, 48, 50-57].

In order to better understand the progress of the mechanical alloying process, the first system to be studied was M-Fe. Moreover, in this study two different methods were utilized, the software MAUD [31] based on Rietveld and Fourier methods and the Scherrer formula [34].

The evolution of the crystallite size obtained by both methods is quite similar. There is an initial fast decrease to stabilize in a concrete value. The crystallite becomes independent from the milling time due to its own size, that is, a small crystallite size means itself a limit to the dislocations motion and hence a further reduction of the size is not favoured.

It is worth to point out that the crystallite size obtained differed in approximately 50 nm when using one method or another. Nonetheless, there is some controversy in the definition of the crystallite size, since to calculate it the width of the peak at half height is considered therefore there is a value for each diffraction peak. In the case studied, the average value of crystalline size obtained for every peak was taken into account.

For this reason considering an exact value of the crystallite size as definitive can be a little risky and even mistaken. The importance of this result is not the concrete value but the tendency of that with milling time.

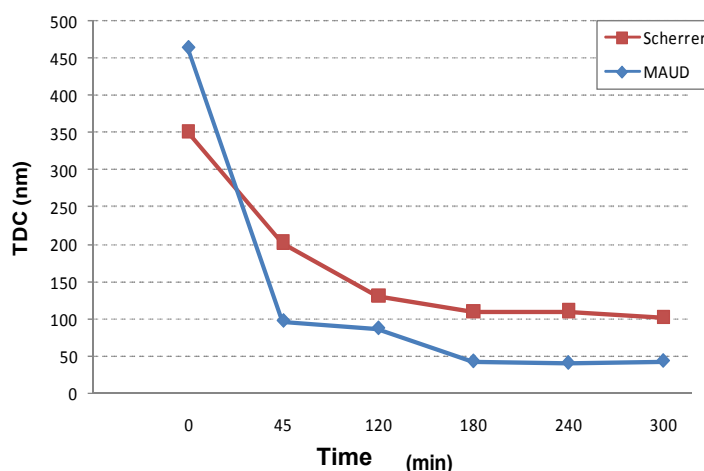


Figure S.15. Crystallite size evolution during the milling process of M-Fe with methods Scherrer and MAUD.

The main objective of this preliminary study using both methods was corroborating the validity of the fitting performed with MAUD. Besides, the quality of the fitting done by this method can be quantified as it was described in the previous chapter. This is why from now on, all the fitting will be performed with MAUD programme.

The study of the evolution of the mechanical alloy regarding the lattice parameters is a very useful tool to understand the formation of solid solutions and possible chemical reactions occurring during the milling process. However, it can get complicated when there are polymorphic reactions or phase transitions of species with diffraction peaks at similar Bragg angles.

In the fitting of the system Fe-Mn the method used is critical because there is superposition of diffraction peaks besides phase transformations (the plane families {110} and {330} corresponding to Fe- α and Mn- α respectively fulfill Bragg's law at 2θ 43.29° and 43.86°). Thanks to the criterion based on the quality parameters of the fitting performed with MAUD it was considered that the fitting was accepted when the iterations converged when the fitting parameters are $R_w < 30$ and $\sigma < 1$.

Independently of the system considered the crystallite size of the Fe- α phase decreases dramatically during the first 45 minutes of milling (Figure S.16). From that point, the influence of the milling mechanism is perceived.

The energy involved in the milling process promotes the rapid reduction of the crystallite size to values below 100 nm. For the system M-Fe, this reduction is slightly slower for two reasons

basically. The absence of Mn means a ductile-ductile milling mechanism instead of ductile-fragile and the pre-alloyed powders are harder.

In systems FeCr and FeMo, the crystallite is reduced to values below 25 nm. The higher hardness of these systems, besides the ductile-fragile milling mechanism, favours smaller crystallite values. The minimum critical crystallite value is defined for each element, being 8 nm the critical value of pure Fe [58, 59].

During the alloying process, besides the increase of lattice defects there is a hardening of the particles induced by the formation of the solid solution, promoting the fracture and hence the refinement of the structure. These microstructural changes are the result of the net reduction of the high internal energy associated with the increase of lattice defects concentration and the interfaces that generate during the plastic deformation of the particles. Typical values of stored energy in pure metals during the milling process are around 10 kJ/mol, which are high enough to induce phase transformations at room temperature [60]. Moreover, it is known that the energy stored during the mechanical milling process is much higher than that associated to conventional plastic deformation, and it is highly influenced by the nano-metric size of crystallites.

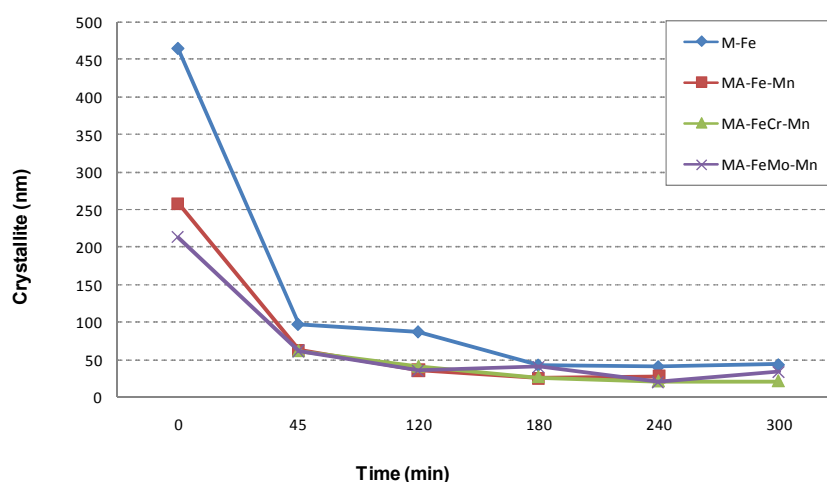


Figure S.16. Crystallite size evolution with milling time.

Although the Fe- γ phase is not stable at room temperature in equilibrium conditions, it is proven that it can be stabilized by mechanical milling. This results is in accordance with previously published works [61], that report about the developing and the stabilization of metastable phases during high energy milling processes, either as solid solutions, allotropic transformations or intermetallic systems. Therefore, the developing of new metastable phases is linked to the formation of nanostructured crystalline domains. Apparently, the mechanical milling process increases the Gibbs free energy of the stable phase, Fe- α in the case considered, with the generation of point, line and planar defects. For this reason, the metastable phases can form because their Gibbs free energy reaches a minimum value, smaller than those predicted by the phase diagrams. Thus, by increasing the concentration of lattice defects, the nucleation points of austenite are also increased and hence, the transition from ferrite is favoured.

The mechanical milling process is dominated by the massive plastic deformation phenomena due to cold work. The continuous shift of atoms from atomic positions in equilibrium to another that are not, introduces in the system a great amount of internal stress resulting in the hardening of the material, named micro-strain $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$.

The fragile character of Mn means a faster and further reduction of its crystallite size during the first steps of milling (Figure S.17). Moreover, independently of the system the stabilization occurred at 20 nm.

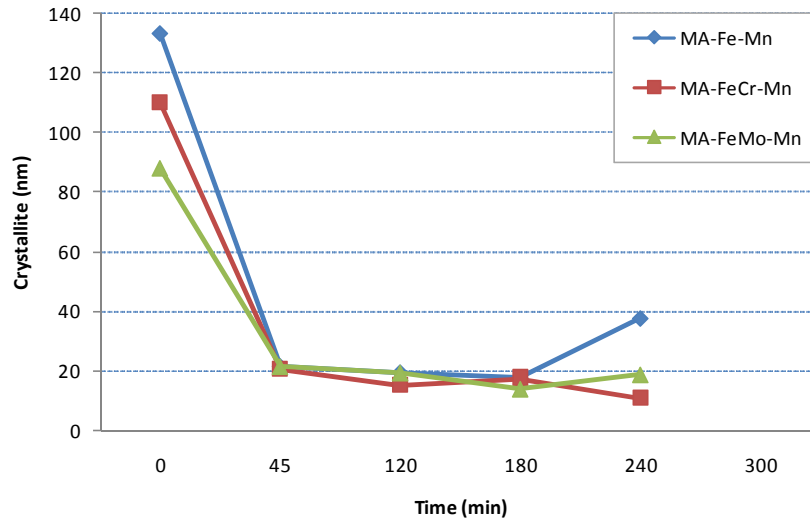


Figure S.17. Evolution of crystallite size of Mn- α during the milling process of studied systems.

From the results shown in Figure S.18*left* it is observed that the increasing tendency of the micro-strain with milling time is similar in Fe-based systems. Increasing milling time, the micro-strains do also increase. Micro-strains are function of the impact energy experienced by the metallic particles during the milling process.

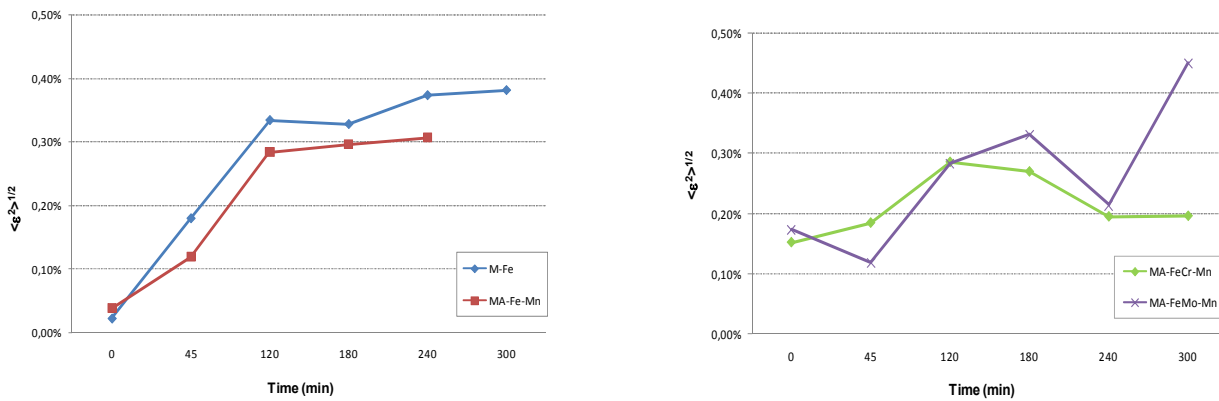


Figure S.18. Micro-strain evolution $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ of Fe- α with milling time

On the other hand, the micro-strain seems to be stabilized at about 0.4% in the system M-Fe and at 0.3% in MA-Fe-Mn. The superior limit is reached quite early if compared to other result [18, 48, 60, 62, 63], in which the limit is reached after at least 8 hours of milling.

Although the tendency in these systems is quite similar, its origin is quite different. In the pure Fe system, the internal stress is produced by the severe plastic deformation, whereas in the system MA-Fe-Mn besides this contribution the introduction of Mn into the Fe lattice increases its distortion resulting in higher micro-strain values.

The evolution of the micro-strain of the Fe- α phase of the systems MA-FeCr-Mn and MA-FeMo-Mn is quite different than in Fe-based systems (Figure S.18*right*). In these cases, the increasing

tendency changes after 180 minutes by slightly decreasing. The decrease of the micro-strain at a certain point of the milling process is in accordance to what reported Lucks et al. [64].

This is due to two effects: on one hand, the dislocations, in highly deformed particles, can rearrange in different configurations and disappear resulting in a decrease of the global micro-strain, and on the other, dynamic recrystallization may occur since a severe plastic deformation promote a decrease of the recrystallization temperature of the austenite, that along with the increase of the vessel temperature, induces continuous softening and hardening processes.

Another experimental value which allows to determinate the incorporation of solute (Mn) in solid solution is related to the variation of the lattice parameter a . In the case studied, all the phases present have cubic structure and similar atomic radii, so the formation of solid solution is favoured. The distortion of the lattice is the result of the defects that are produced by the plastic deformation and by the atoms of Mn that get into the Fe lattice.

The shift of the lattice parameter is linked to the severe cold work that produces a very high plastic deformation. Besides, the increase of the lattice parameter of Fe- α phase is due to the distortion produced by the formation of the solid solution Fe-Mn, since Mn has a slightly bigger atomic radius (1.26 and 1.35 Å) results in the dilation of the lattice [48].

b) Hardening induced to master alloy particles: Mechanical properties

The use of nano-indentation techniques completed the study of the hardening induced by measuring the hardness and the E modulus. For this study two different master alloys of the system FeMo were considered, (MA-FeMo-Mn)₄₅ and (MA-FeMo-Mn)₂₄₀.

In Figure S.19 are gathered both hardness and stiffness maps of the system (MA-FeMo-Mn)₄₅ obtained by the indentations matrix squared. It is clearly observed; the maximum hardness points correspond to master alloy particles. In fact, there has been a hardness increase from 3 to 6 GPa. In this case, when Mn is not in solid solution yet, the master alloy particles have very heterogeneous properties. For this reason the stiffness values is not conclusive because the heterogeneity of the sample means that stiffness of different phases or interfaces could be measured.

The nano-indentation equipment used, bases the calculations on the Oliver and Pharr method [65], therefore neither pile-up nor sink-in phenomena are taken into account. When these phenomena take place, the apparent area used by that method differs from the actual contact area between the tip and the surface being indented. Consequently, hardness and modulus values change. This could be the reason why the values of the modulus obtained differ from the theoretical ones. Nevertheless, the particles being analysed, although they are hardened by deformation, still keep some plasticity hence the pile-up phenomena are not favoured [66].

Also, the measurement of the stiffness by means of indentation depends on the indentation depth and volume relation. The high physical and chemical heterogeneity –particles conformed as substrates- of the system (MA-FeMo-Mn)₄₅ suppose an inherent deviation in the modulus values. For instance, in the study of thin films with this technique, a ratio (indentation depth):(film thickness) of 1 : 10 is recommended, to minimize the errors [67]. Other works, have reported that depending on the substrate this ratio should not be smaller than 1:100 [68]. In the case being studied, the thickness of the substrate (where the indentation is done) cannot be assured, due to the presence of pores, different phases and interfaces.

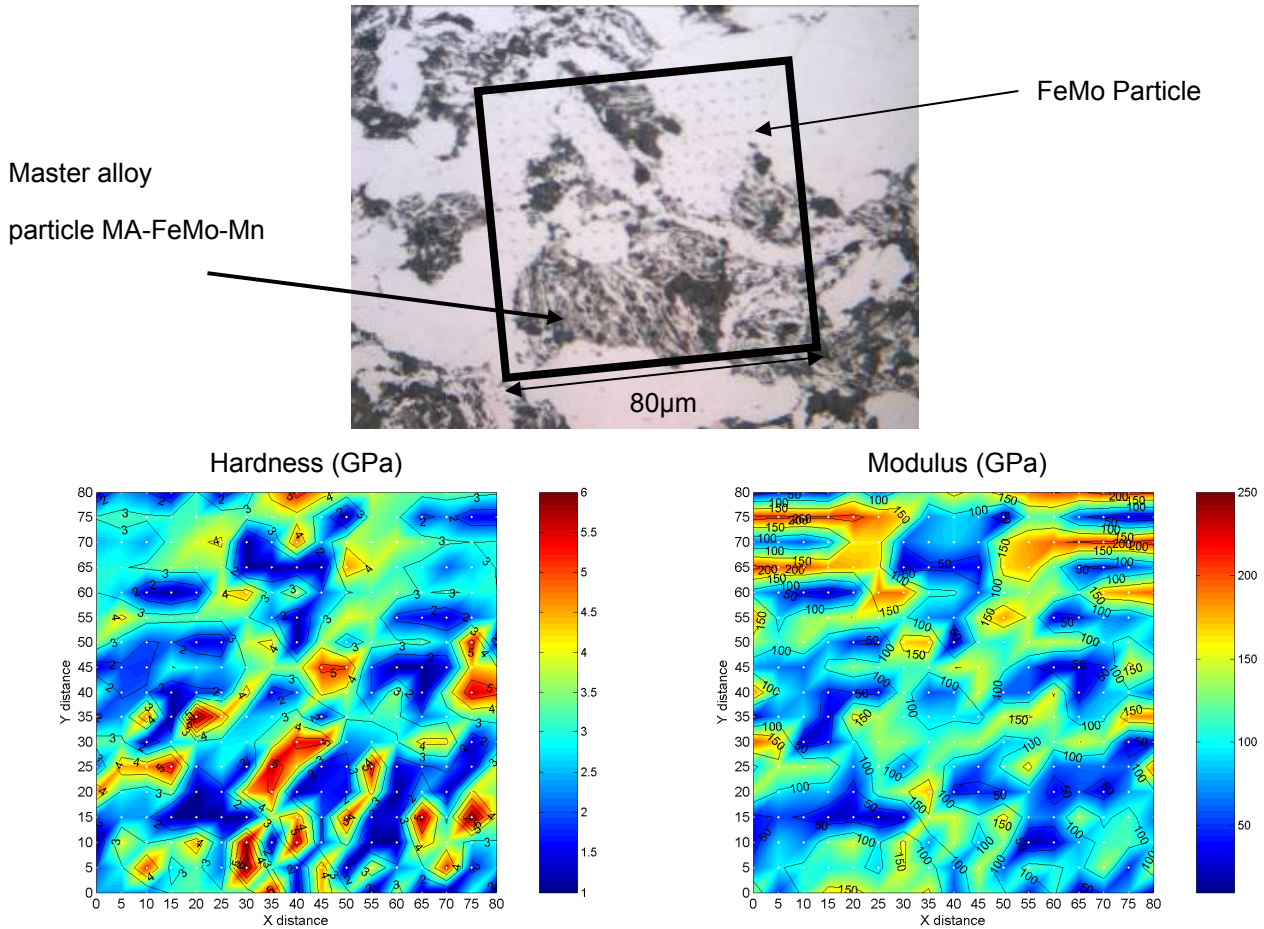


Figure S.19. *Bottom*, Hardness and stiffness maps of system $(\text{MA-FeMo-Mn})_{45}$. *Up*, 17x17 indentation matrix considered.

As it was previously seen, by milling for longer times the microstructural homogeneity of the master alloy particles is increased. Both the composition and the morphology of the particles are more homogeneous, since they are not longer conformed as substrates but as a solid solution.

This homogeneity is seen on the mechanical properties maps shown in Figure S.20 corresponding to the study of the system $(\text{MA-FeMo-Mn})_{240}$.

In this case, the hardening induced to the particles of master alloy is three times higher than the initial material, reaching values close to 9 GPa. Moreover, the hardness distribution is more homogeneous inside the particle. In this state, the particle is practically formed by a Fe-Mn solid solution, highly deformed with a small crystallite size and moderate micro-strain (0.40%), resulting in a severe hardening.

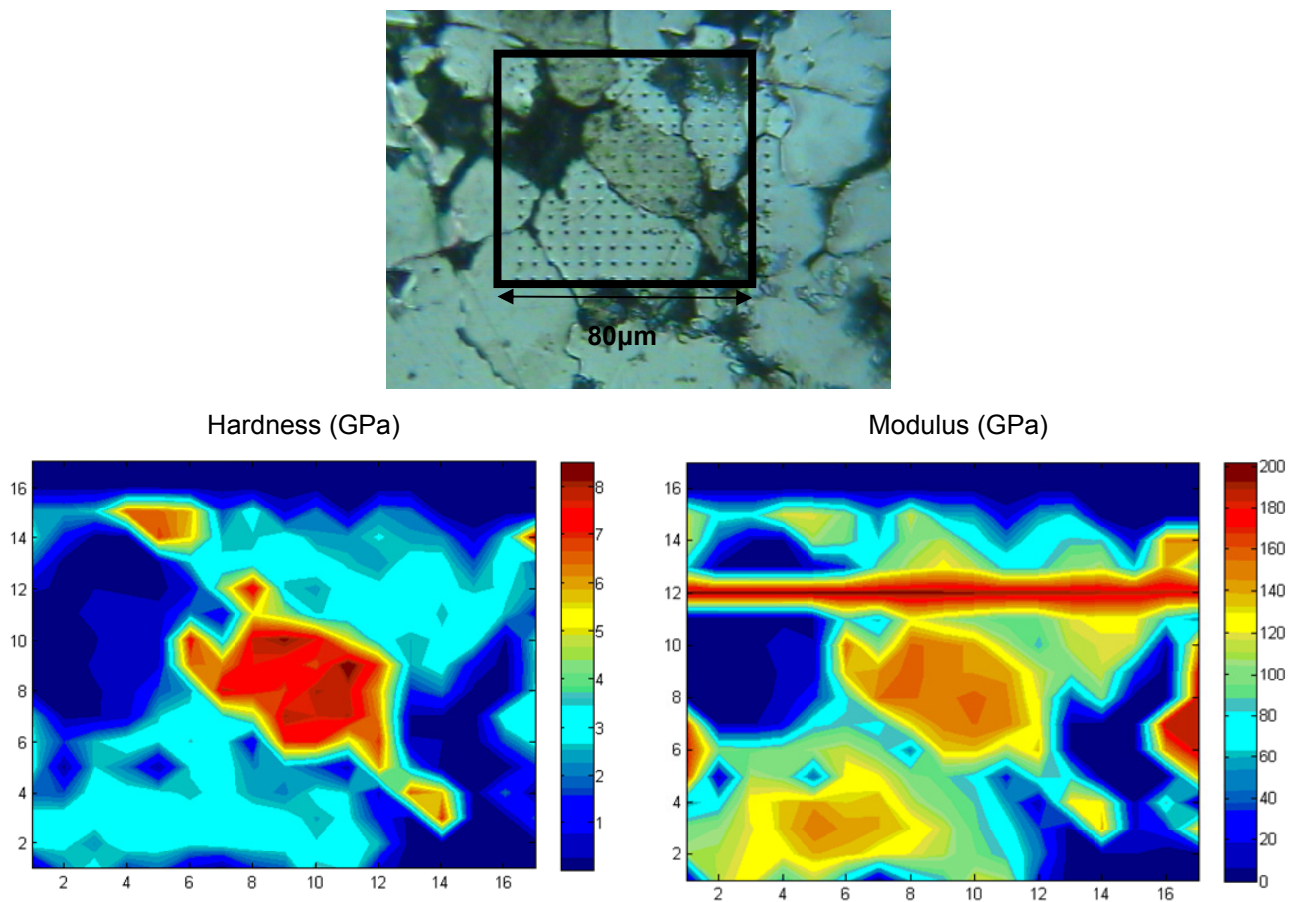


Figure S.20. *Bottom*, Hardness and stiffness maps of system (MA-FeMo-Mn)₂₄₀. *Up*, 17x17 indentation matrix considered.

Again, the E modulus values are influenced by the surrounding porosity, obtaining smaller figures than expected. However, considering the severe hardening that master alloy particles have, it is necessary to check if pile-up phenomena have taken place [66].

In order to quantify the pile-up occurred, superficial scanning with the atomic force microscope (AFM) was performed. Two indentations of the master alloy particle were chosen (Figure S.21).

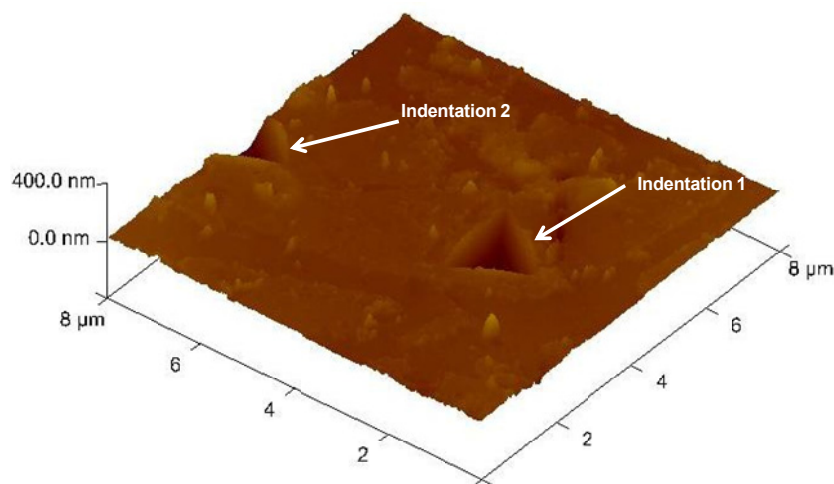


Figure S.21. Selected indentations topography of system (MA-FeMo-Mn)₂₄₀ obtained with AFM in tapping mode

With eq.S 6 is possible calculate the C_{real} factor,

$$\text{eq.S 6} \quad C_{real} = \sqrt{\frac{A_c}{A_{ap}}}$$

where A_{ap} is the projected apparent area in the case where no pile-up nor sink-in phenomena occur and can be calculated with eq.S 7 for $h = h_{max}$,

$$\text{eq.S 7} \quad A(h) = 23.3393 \cdot h^2 + 329.711 \cdot h - 1275.753 \cdot h^{1/2} + 469.076 \cdot h^{1/3} + 104665 \cdot h^{1/4}$$

The profiles of these indentations (Figure S.22a) are the evidence that pile-up has occurred. In order to quantify the variation induced by the pile-up. It is necessary to measure the actual contact area (A_c) as the projected area containing the pile-up crest, as shown in Figure S.22b

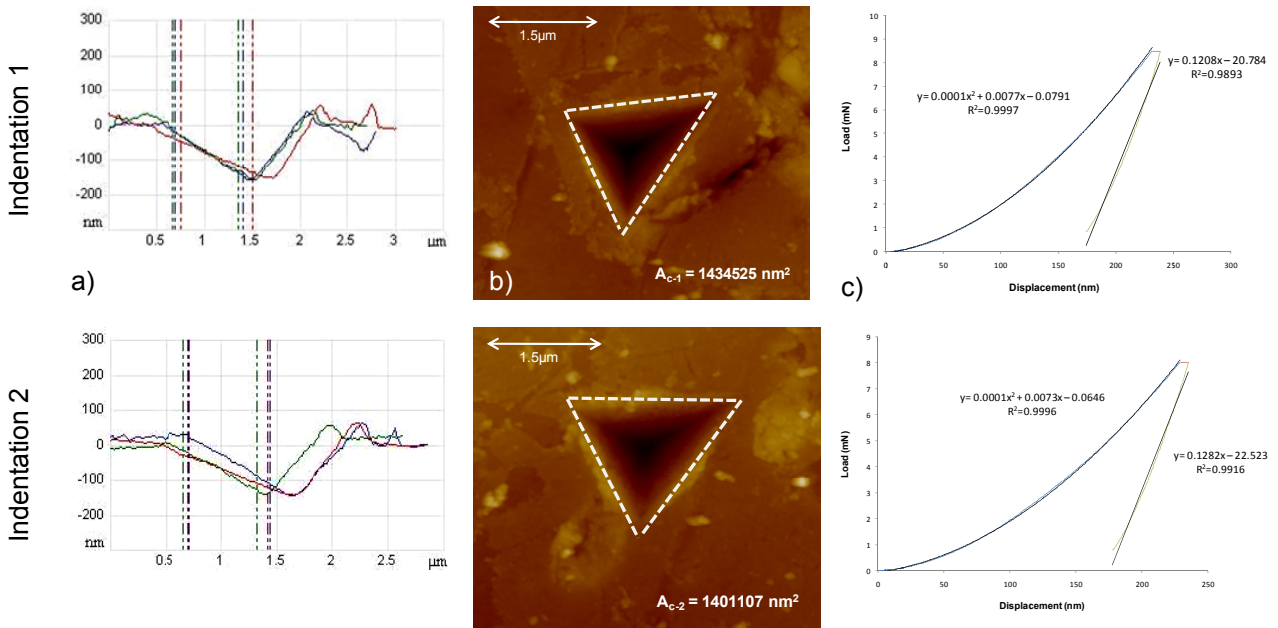


Figure S.22. a) Height profiles of selected indentations, b) Image analysis to calculate actual contact area, c) Load-Unload curves of selected indentations.

where h is the indentation depth in every instant and the coefficients are parameters corresponding to the Berkovich tip used. So, the apparent areas values for each indentation considered are:

$$A_{ap-1} = 1396648 \text{ nm}^2$$

$$A_{ap-2} = 1361391 \text{ nm}^2$$

Now it is necessary to calculate the energetic ratio W_{el}/W_{pl} . It can be easily calculated by integrating the load-unload curve (Figure S.22c) using the Riemann method.

$$(W_{el}/W_{pl})_1 = 0.50$$

$$(W_{el}/W_{pl})_2 = 0.44$$

Next, if the experimental values are compared to those predicted by the Oliver and Pharr method shown in Figure S.23, it is obtained that for the calculated energetic ratios the C parameters should be $C_{O-P 1} = 0.89$ and $C_{O-P 2} = 0.87$. The discrepancy of C values comes from the presence of pile-up phenomena.

In order to correct the hardness and modulus values the next correction factor was defined,

$$\text{eq.S 8} \quad \gamma = \left(\frac{C_{O-P}}{C_{real}} \right)^2$$

where C_{O-P} is given by,

$$\text{eq.S 9} \quad C_{O-P} = \sqrt{\frac{A_c^{O-P}}{A_{ap}}}$$

Finally, the values of hardness and modulus predicted by Oliver and Pharr can be corrected following eq.S 10 and eq.S 11.

$$\text{eq.S 10} \quad H_{real} = \gamma \cdot H_{O-P}$$

$$\text{eq.S 11} \quad E_{real} = \sqrt{\gamma} \cdot E_{O-P}$$

where H_{O-P} y E_{O-P} are the values predicted by the Oliver and Pharr model and H_{real} y E_{real} are the corrected values taking into account the pile-up phenomena.

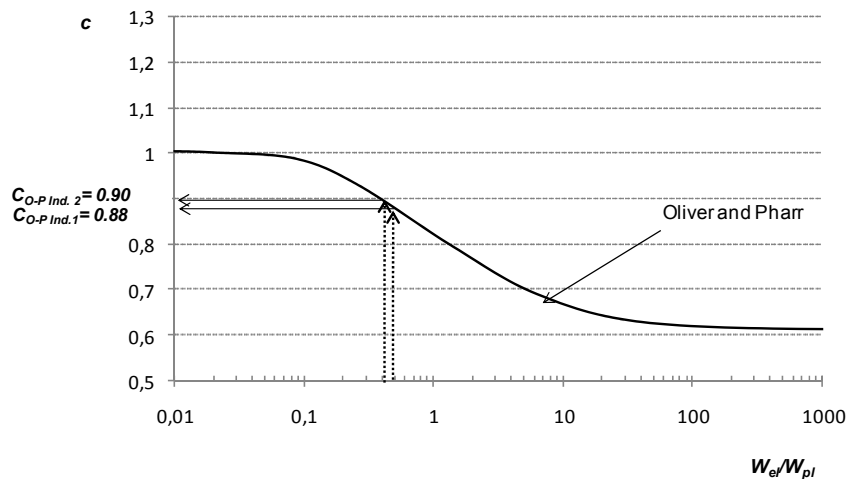


Figure S.23. Comparison of experimental data to those estimated by Oliver and Pharr model. [36].

Table S.10 gathers the variables used to calculate the correction factor γ taking into account two indentations inside the master alloy particle (MA-FeMo-Mn)₂₄₀. Since both correcting factor are quite similar, an average value will be considered $\gamma_m = 0.79$.

Finally, the actual hardness is 20% smaller and the stiffness 10% smaller than the predicted by the model postulated by Oliver and Pharr. So the hardening induced resulted in a hardness of 6.5 GPa and a modulus of 160 GPa.

Table S.10. Parameters used to calculate the correction factor γ .

	W_{el}/W_{pl}	$A_{ap} \cdot (\text{nm}^2)$	$A_c \cdot (\text{nm}^2)$	C_{real}	C_{O-P}	γ
Indentation 1	0.50	1396648	1434515	1.01	0.89	0.78
Indentation 2	0.44	1361391	1401107	1.01	0.90	0.80

c) Thermal stability of master alloys

c.1) Study of the X-R diffraction

During the annealing treatment, the raise of the temperature favours the mass transport mechanisms. The atomic motion means that atoms which are localised in non-equilibrium positions migrate to more favourable energetic states.

In Figure S.24 are shown the experimental diffraction patterns of annealed FeX_{MA45} systems. In every case, the predominant phase is austenite, with small traces of MnO. During the heat treatment, by favouring the atoms motion, the most stable phase in every case will be formed.

In systems FeX_{MA45} , before the heat treatment, the transition $\text{Fe-}\alpha \rightarrow \text{Fe-}\gamma$ has not occurred yet, but by raising the energy of the system with the annealing, the thermal activation means, at structural level, a decrease of the concentration of defects, besides a growth of crystalline domains. Diffraction peaks are still relatively wide but their intensity is higher than the pre-treated state. This means that re-crystallization has occurred but some lattice distortion is still maintained.

In systems $\text{FeX}_{\text{MA240}}$ the initial particles had a higher deformation level, therefore the re-crystallization temperature decreases obtaining higher crystalline and grain size structures (Figure S.25).

The calculated lattice parameters confirm the relaxation of the crystal structure. This relaxation is seen as an increase of the crystallite size and a homogenization of the composition of every master alloy, eliminating the contribution of the plastic deformation to the hardening induced to the particles of master alloy (Figure S.26). Therefore, a decrease of the mechanical properties, hardness and modulus, of the master alloys is expected.

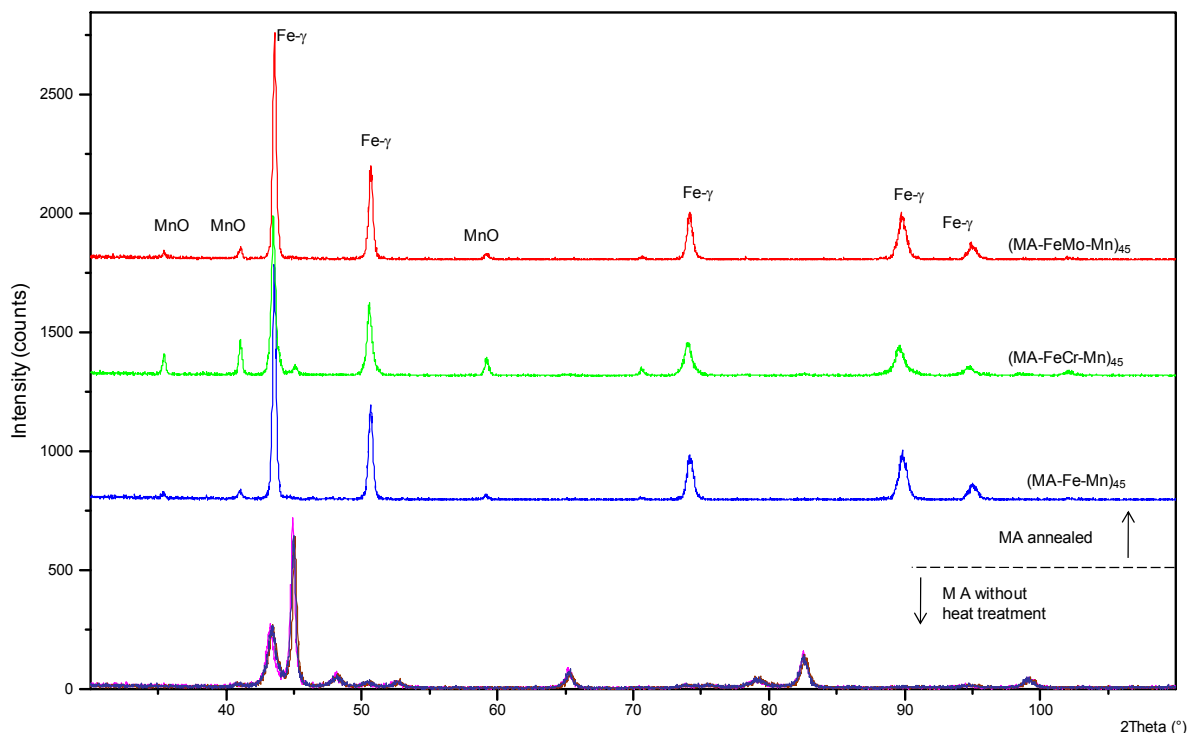


Figure S.24. Diffraction peaks after the annealing treatment of systems MA-Fe-Mn, MA-FeCr-Mn y MA-FeMo-Mn milled during 45 minutes.

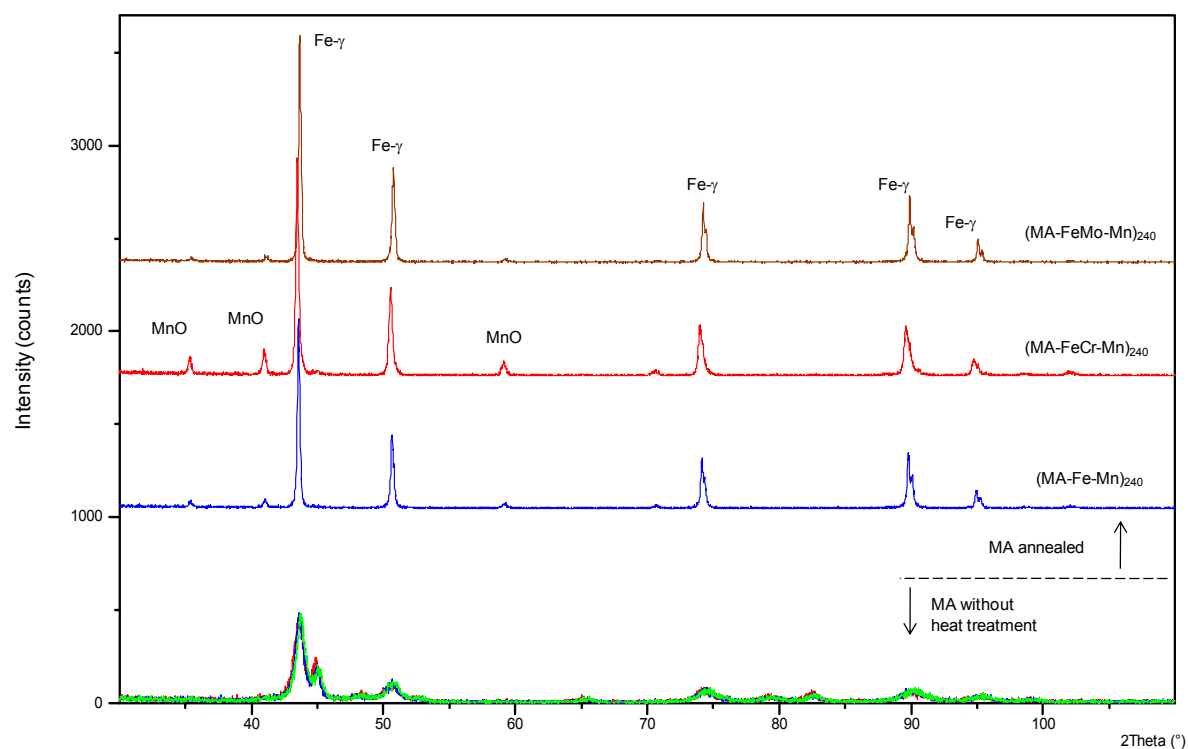
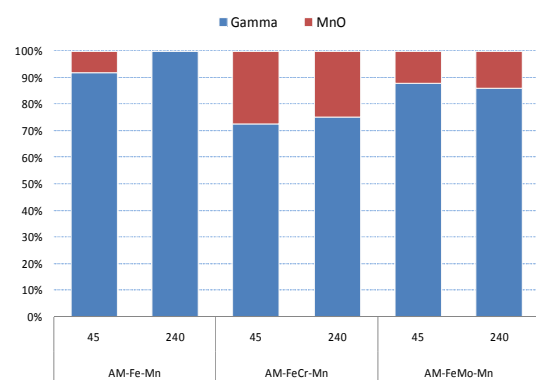
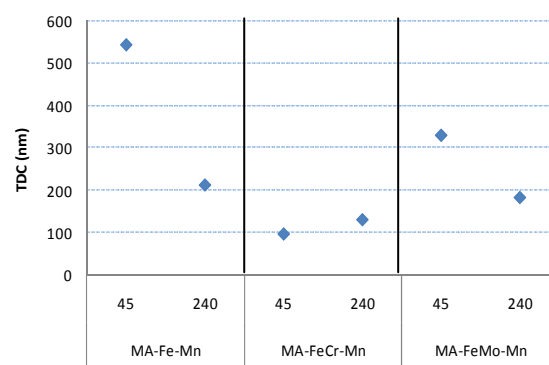


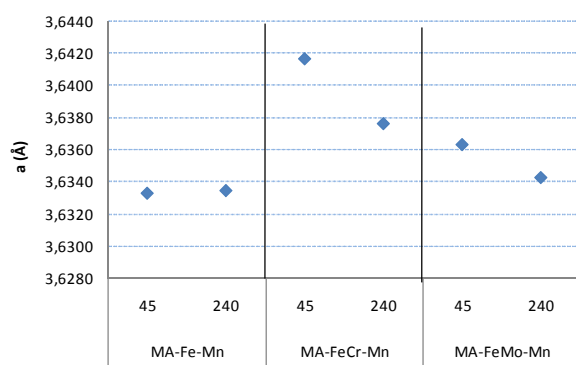
Figure S.25. Diffraction peaks after the annealing treatment of systems MA-Fe-Mn, MA-FeCr-Mn y MA-FeMo-Mn milled during 240 minutes.



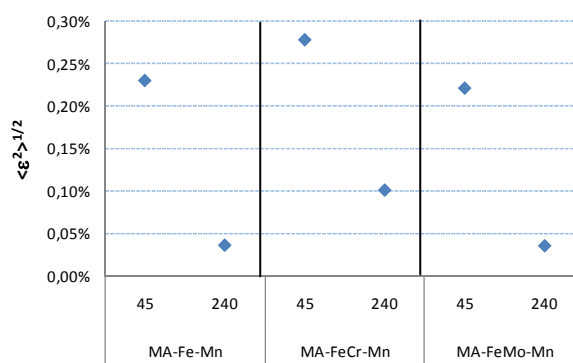
a)



b)



c)



d)

Figure S.26 a) Estimation of the percentage of every phase in the master alloys heat treated. b), c) and d) crystallite size, lattice parameter a and microstrain respectively.

c.2) Mechanical properties of heat treated master alloys

The hardening induced to the particles of master alloy obtained by mechanical milling has two contributions; the plastic deformation and the formation of the solid solution Fe-Mn.

It was previously seen that there has been a relaxation and recrystallization of the lattice besides a homogenisation of the composition. This means that the contribution of the plastic deformation has been reduced or even eliminated. Therefore, it is expected a decrease of the mechanical properties of the annealed master alloys if compared to the as-milled state.

In Figure S.27 is proven that there is a remaining hardening after the heat treatment for the system (MA-FeMo-Mn)₄₅. Hardness is higher than the base powder but smaller than the as-milled state. Hardness decreased 25% after the heat treatment, that is from 6.5 GPa to 4.5 GPa.

Heating up to 900°C has favoured the formation of the solid solution Fe-Mn and therefore the transition Fe- α \rightarrow Fe- γ . A completely alloyed master alloy has been obtained with increased hardness. Nevertheless, the stiffness values are quite smaller than expected. As it was previously stated, this parameter is highly influenced by porosity. Studying the modulus curves for certain indentations (Figure S.28) corresponding to a master alloy particle and the base powder, the effect of internal porosity can be easily perceived. The heterogeneity or homogeneity of the measured area can be determined considering the modulus tendency through the displacement of the tip.

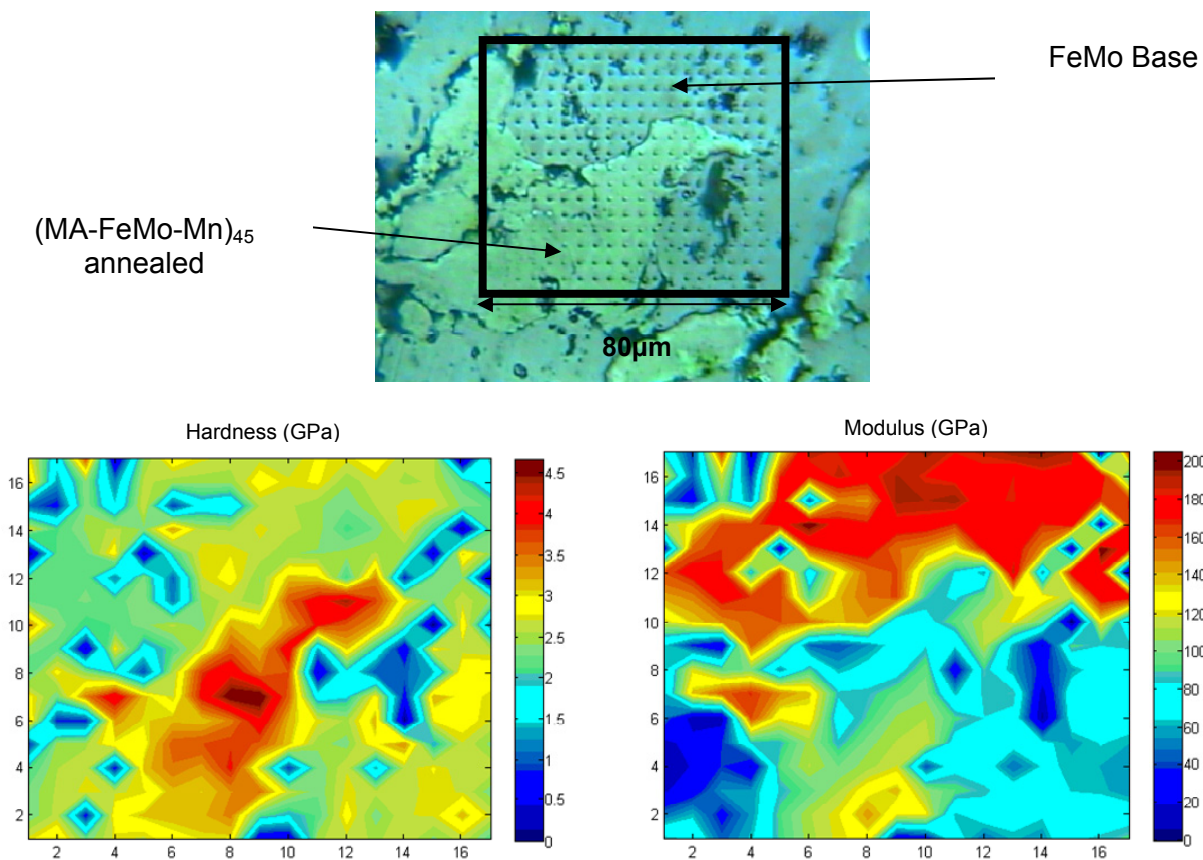


Figure S.27. Bottom, Hardness and stiffness maps of system (MA-FeMo-Mn)₄₅. Up, 17x17 indentation matrix considered

This effect is corroborated by the stability of the modulus curves corresponding to indentations made on FeMo base particles (Figure S.28). These are water atomized particles, and do not have inner porosity and that is why the tendency of the dynamic modulus is constant. It is then concluded that the effect of particle's porosity is greater than the global porosity.

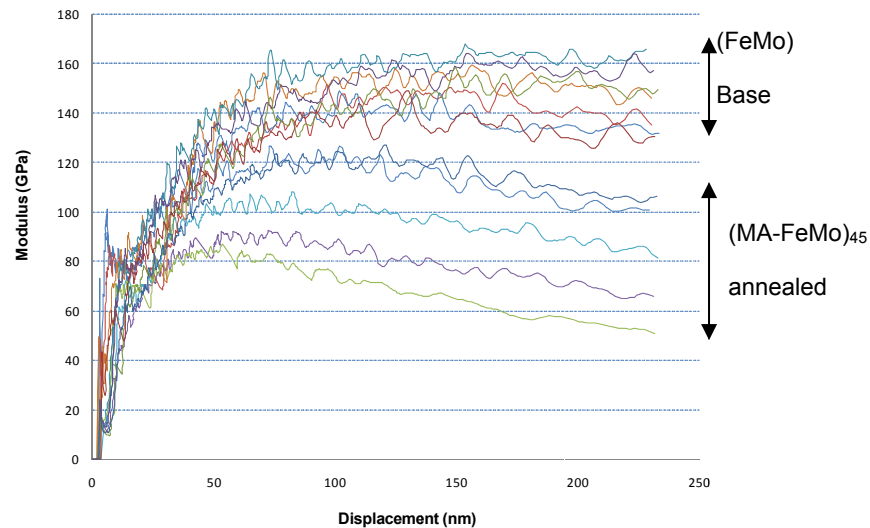


Figure S.28. Modulus – displacement curves of selected indentations of system $(\text{MA-FeMo-Mn})_{45}$ annealed.

Both the grain growth and the relaxation of the lattice result in a 40% hardening decrease of the system $(\text{MA-FeMo-Mn})_{240}$ after the annealing treatment, according to the hardness and modulus results of Figure S.29. Therefore, it can be concluded that, of the two contributions to the hardening induced by the milling process, 40% is due to plastic deformation.

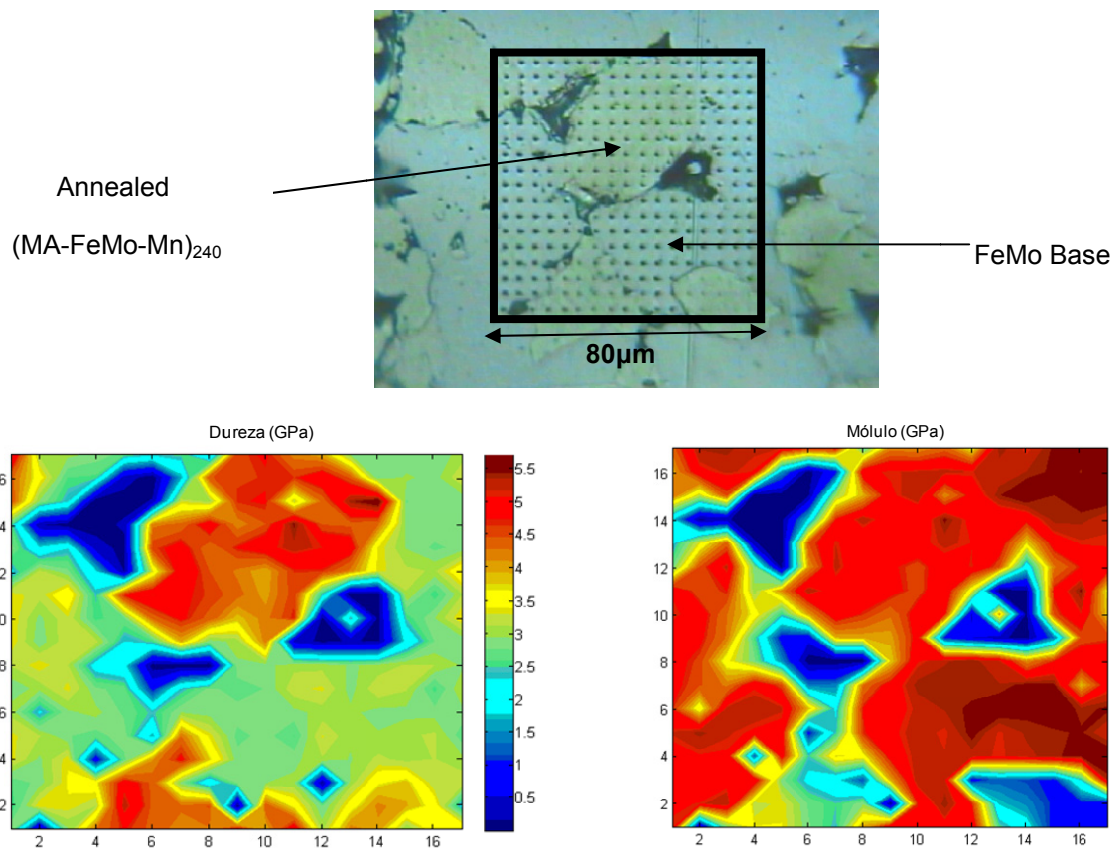


Figure S.29. *Bottom*, Hardness and stiffness maps of system $(\text{MA-FeMo-Mn})_{240}$. *Up*, 17x17 indentation matrix considered

On the other hand, the homogeneity of annealed $(\text{MA-FeMo-Mn})_{240}$ particles is evidenced by the Modulus maps. Stiffness values of both base material and annealed master alloy particle are homogeneous and are in the range of the theoretical values for this system [69].

After 240 minutes of milling, the master alloy particles, even though the plastic deformation is massive, they are homogeneous both in composition and structural terms. This fact is corroborated with the dynamic modulus curves of Figure S.30. The modulus tendency is constant during the whole indentation path independently of the area studied, thus both annealed and base particles showed the same behaviour. The $(\text{MA-FeMo-Mn})_{240}$ particles do not contain inner porosity therefore its negative effects on the measuring of the mechanical properties are not manifested. Moreover, the homogeneity of the annealed particles is quite high since the values comprehend a very narrow range.

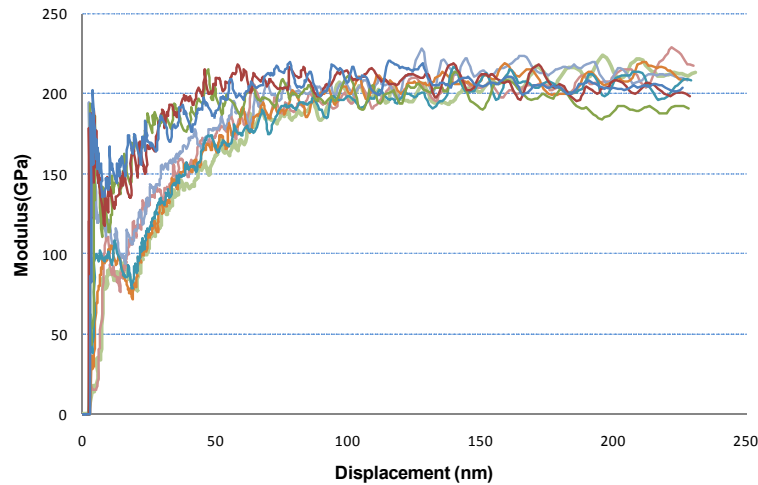


Figure S.30. Modulus – displacement curves of selected indentations of system $(\text{MA-FeMo-Mn})_{240}$ annealed.

Since there is a remaining hardening after the heat treatment, pile-up or sink-in phenomena could have happened [70]. For this reason, an indentation of both systems heat treated (Figure S.31) where analyzed for the calculation of the correction factor γ .

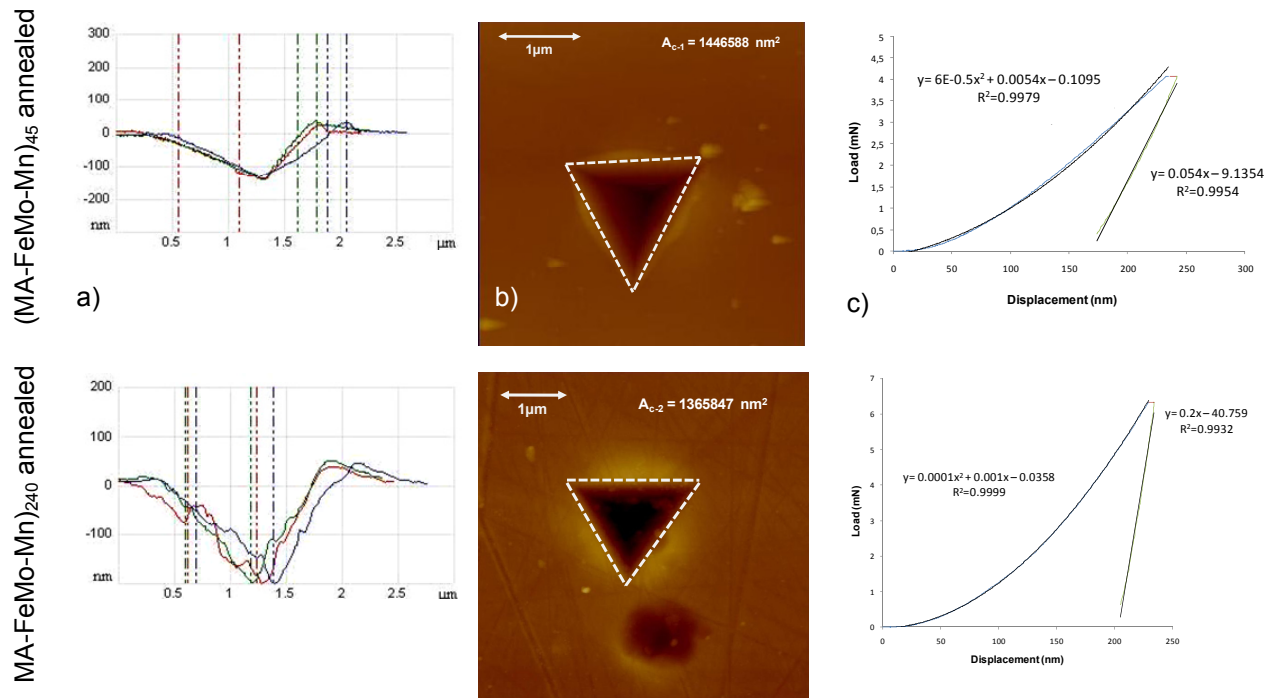


Figure S.31. a) Height profiles of selected indentations, b) Image analysis to calculate actual contact area, c) Load-Unload curves of selected indentations.

The calculations are summarized in Table S.11. According to these results, the modulus of the (MA-FeMo-Mn)₄₅ is 13% smaller and the hardness is 23% smaller than the values predicted by the nano-indenter. For the system (MA-FeMo-Mn)₂₄₀, the decrease of modulus and hardness was 7 and 12% respectively.

Table S.11. Parameters used to calculate the correction factor γ on annealed systems

	W_{el}/W_{pl}	$A_{ap}(\text{nm}^2)$	$A_c(\text{nm}^2)$	C_{real}	C_{O-P}	γ
(MA-FeMo-Mn) ₄₅	0.54	1436987	1446588	1.00	0.88	0.77
(MA-FeMo-Mn) ₂₄₀	0.21	1348113	1365847	1.01	0.95	0.88

There is a bigger discrepancy between experimental and corrected values in the system (MA-FeMo-Mn)₄₅, which hardening is smaller than the other annealed system. This result could contradict the pile-up theory that establishes that these phenomena are promoted in highly hardened systems. Before the heat treatment, the hardening induced to the master alloy obtained after 240 minutes was higher than that induced to the master alloy obtained after 45 minutes. However, after the heat treatment, the recrystallization and the grain growth experienced by (MA-FeMo-Mn)₂₄₀ were greater.

Finally, comparing the hardness values of as-milled systems and those after the heat treatment (Table S.12), it can be concluded that the hardening induced by the mechanical alloying 60% is due to the solid solution and 40% corresponds to the hardening due to the plastic deformation.

Table S.12 Hardness and modulus values obtained by the Oliver and Pharr method and the corrected values.

System	H (GPa)	E (GPa)	γ	H _{real} (GPa)	E _{real} (GPa)
(MA-FeMo-Mn) ₄₅	6	150	-	-	-
(MA-FeMo-Mn) ₂₄₀	9	200	0.9	6.5	160
(MA-FeMo-Mn) ₄₅ -Annealed	4.5	100	0.77	3.5	87
(MA-FeMo-Mn) ₂₄₀ -Annealed	5.5	200	0.88	4.9	205

4.2. Sintering behaviour of alloying systems modified with master alloys

a) Thermal behaviour and sinterability

It is not easy to discern the effect on sintering of the combination of Mn and particles with a high lattice defect concentration, when the amount added to the system is as small as 2%.

To better understand this effect two different experiments were designed. First, the addition of particles activated by milling processes was studied by the addition of different percentages (1 and 5%) of milled (45 minutes) Fe_{BASE} powder, and second, the combined effect of Mn and milled power was studied with the systems FeCr_{MAX} and FeMo_{MAX}. In every case, it was possible to quantify the variation of the transition temperatures A_1 and A_3 as well as the contraction that takes place during the isothermal step of the test.

The addition of particles with a high concentration of lattice defects results in lower transition temperatures (Figure S.32). Lattice defects mean more nucleation points, thus they activate thermally the system in those area where the concentration of defects is higher, favouring the migration of atoms and hence the polymorphic transformation from ferrite to austenite occurs at

lower temperatures. Furthermore, the interval between A_1 and A_3 rises so the bi-phase region is larger.

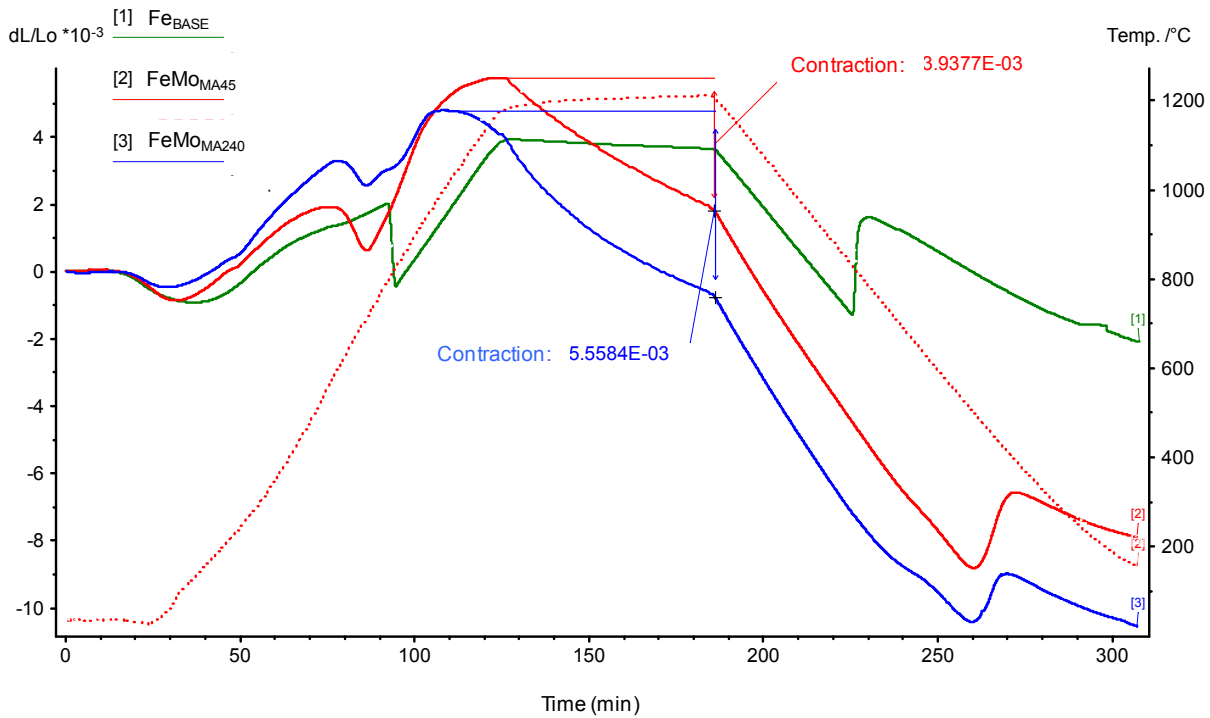


Figure S.32. Effect on contraction and transition temperatures A_1 and A_3 of the addition of master alloy for system FeMo.

Mechanically milled particles produce a higher contraction when thermal energy is supplied to the system. It is observed that practically there are not differences in the thermal behaviour of both experiments in terms of global contraction.

The state of Mn in the systems considered in the validation of the optimized master alloys is quite different. In systems of the kind *Material*_{MA45}, Mn is just mechanically blended so its availability to sublimate is higher than in the systems *Material*_{MA240} where Mn is in solid solution with Fe.

The dilatometry runs were done at 1250°C and being 1246°C the melting point of Mn, it is possible to think that a transient liquid phase is involved in the contraction occurred as it happened in Cu steels [71]. Nonetheless, Danninger et al. [72] studied the thermal behaviour of Fe based systems with different Mn contents. They observed that the homogenization starts at relatively low temperatures, due in part to the solid state diffusion, but also gas-solid transport mechanisms promoted by Mn high vapour pressure. The swelling occurred during the heating step can be explained as follows. The mass transfer in the system gas-solid occurs only in one direction, it only takes place from Mn to Fe and hence the porosity left by Mn evaporation are filled only partially by the matrix and therefore, there is an exchange of mass from the skeleton of Fe, increasing the volume resulting in a global expansion of the compact. Moreover, they found no evidence of a transient liquid phase linked to the dimensional change during the sintering process.

Therefore, the fact that the dimensional changes associated to Mn steels are not linked to a transient liquid phase, but to a gas-solid mass transport mechanism, makes Mn the most suitable substitute of Cu, since the swelling happens at low temperatures.

In both cases, the addition of master alloy results in lower transition temperatures A_1 and A_3 and also a lower temperature at which the contraction starts. It is interesting to observe that the effect of incorporating master alloys is quite similar in both alloying systems (Figure S.33)

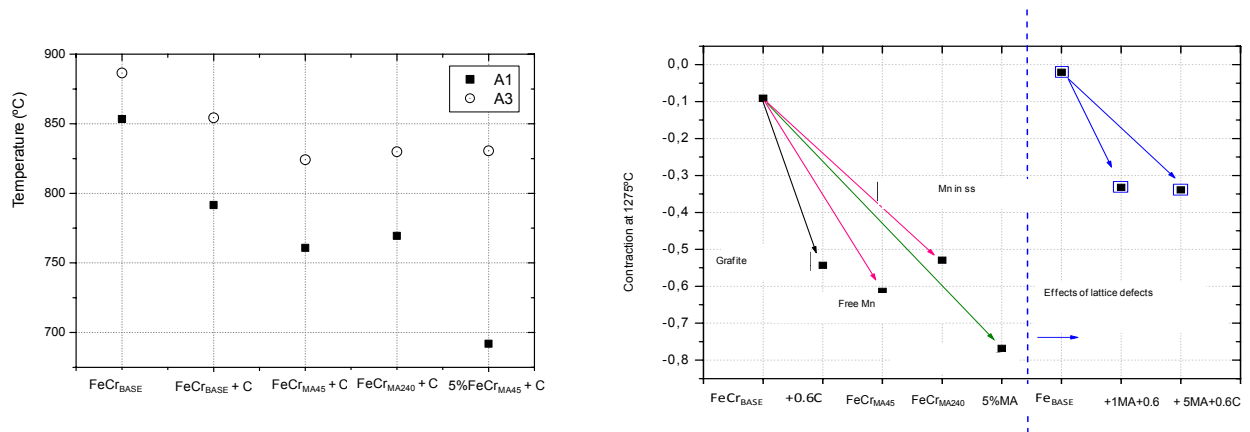


Figure S.33. *Left.* Effect on temperatures A_1 y A_3 of addition of master alloy for systems FeCr. *Right.* Effect of the addition of master alloy and particles with a high concentration of lattice defects on contraction.

It was observed on systems with master alloys, that the contraction was higher in those cases in which there were free Mn, that is, master alloys obtained at short milling times. Since there is a higher availability of Mn for sublimation, the mass transport mechanisms gas-solid are favoured, therefore the contraction is higher. This contraction is even higher when the amount of master alloy is increased up to 5%. Nevertheless, it is important to recall that in these cases, the contraction associated with the master alloys has two contributions, on one side the presence on Mn and on the other particles with a high concentration of lattice defects. For this reason, different dilatometric runs were performed with additions of 1 and 5% of milled Fe powder during 45 minutes, to separate the effect of both contributions. As shown in Figure S.33*right*, the contraction is independent from the quantity of milled powder added.

b) Microstructural aspects

b.1) Metallographic analysis

The micrographs of systems Fe_{MA45} and Fe_{MA240} are shown in Figure S.34. Comparing an initial ferritic-pearlitic microstructure (a common Fe-C system) to that of the systems modified with the addition of master alloy clear differences are perceived. It can be easily individualised where the master alloy particles were and their effect on global microstructure. These particles, since they are Mn-rich, increase the hardenability locally. Moreover, the master alloy particles are surrounded by austenite, due to Mn high γ stabilising character, and a small martensite ring.

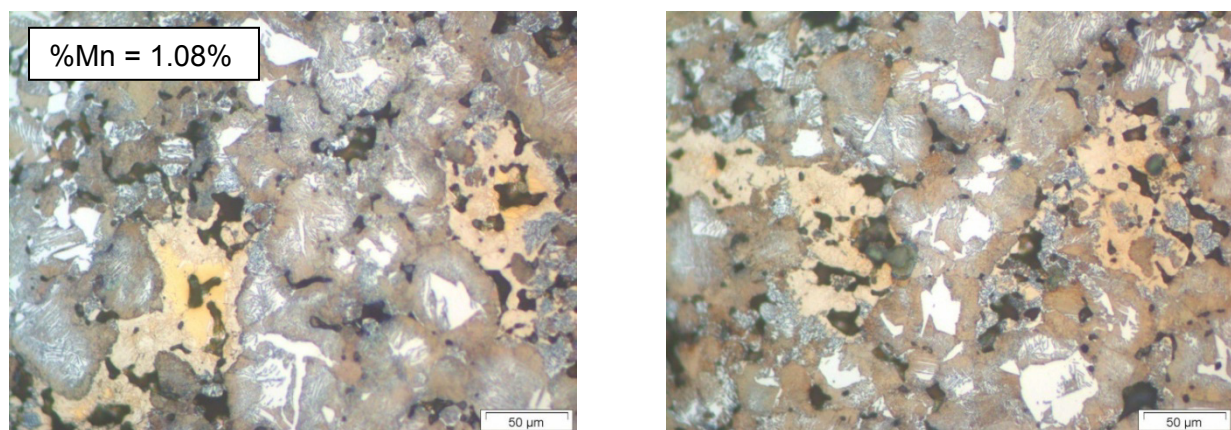


Figure S.34. Micrographs of systems Fe_{MA45} y Fe_{MA240}. Etching 4% Picral: 1% Na₂SO₄

The pearlite of the systems with master alloy is finer than in Fe_{BASE} . The master alloy particles introduce to the system areas that activate the sintering since they enhance the mass transport mechanisms during the thermal cycle. Therefore, the diffusion of the alloying elements does take place more rapidly resulting in a finer microstructure.

However, no differences are observed if both modified systems are compared. In order to study in more detail the areas surrounding the master alloy particles, semi-quantitative analyses with EDS were performed (Figure S.35).

It is observed that Mn diffusion into the Fe lattice is limited to a few microns and perfectly matches area affected by the master alloy.

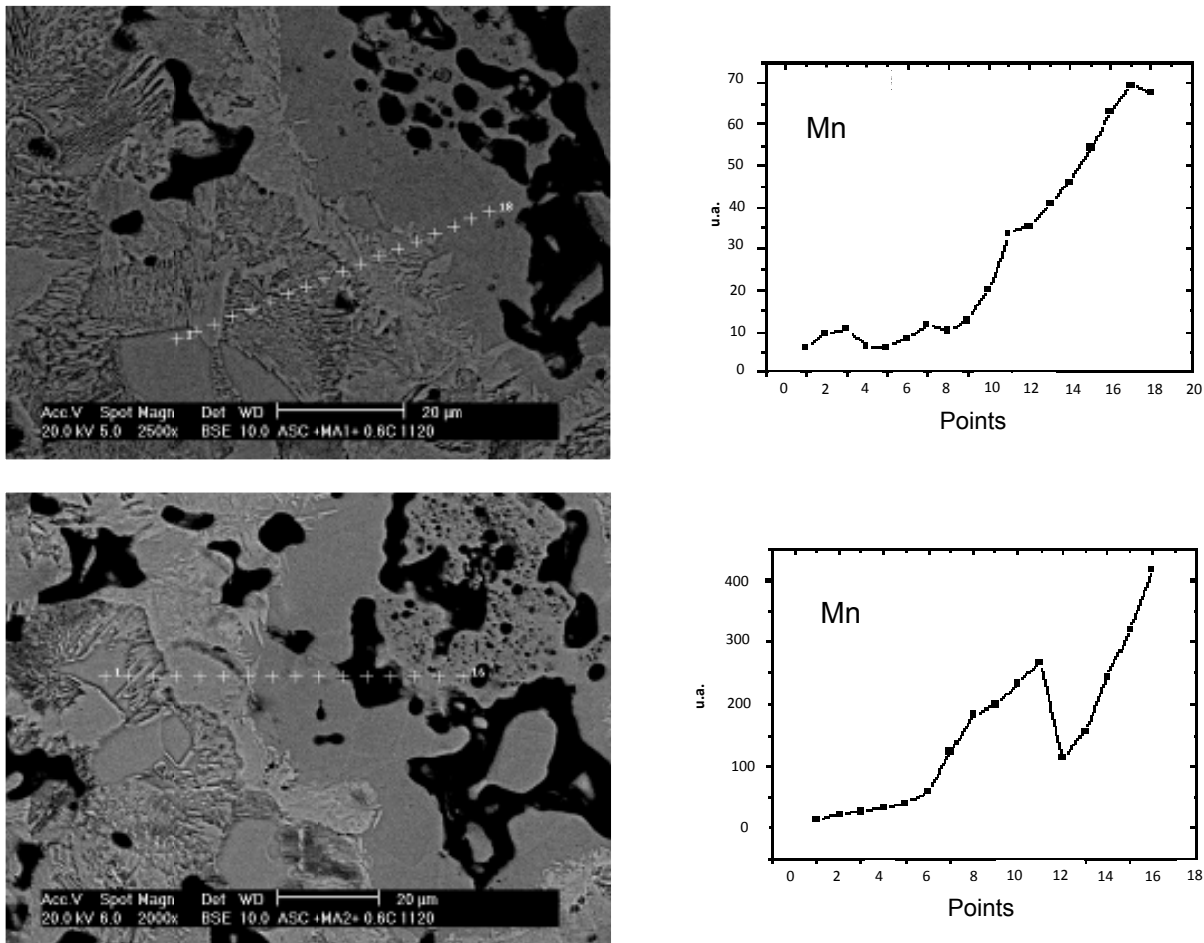


Figure S.35. Semi-quantitative linear analyses performed with SEM on systems Fe_{MA45} and Fe_{MA240}

In Figure S.36 is shown the microstructure of systems FeCr and FeMo modified by their corresponding master alloys.

The global hardenability of FeCr is higher than Fe , because the former is alloyed with Cr and Mo and in the case of systems $\text{FeCr}_{\text{MA45}}$ and $\text{FeCr}_{\text{MA240}}$, also with Mn . That is why its microstructure is predominantly bainitic. The homogeneous microstructure is modified with white areas surrounding the master alloy particles. According to the specifications of the etching agent explained by LePera [40], the bright white colour corresponds to martensite, whereas bainite is seen dark brown. Therefore, the martensitic areas are the result of a local hardenability increase promoted by Mn . Moreover, the diffusion of the alloying elements is favoured by the activation induced by master alloy particles.

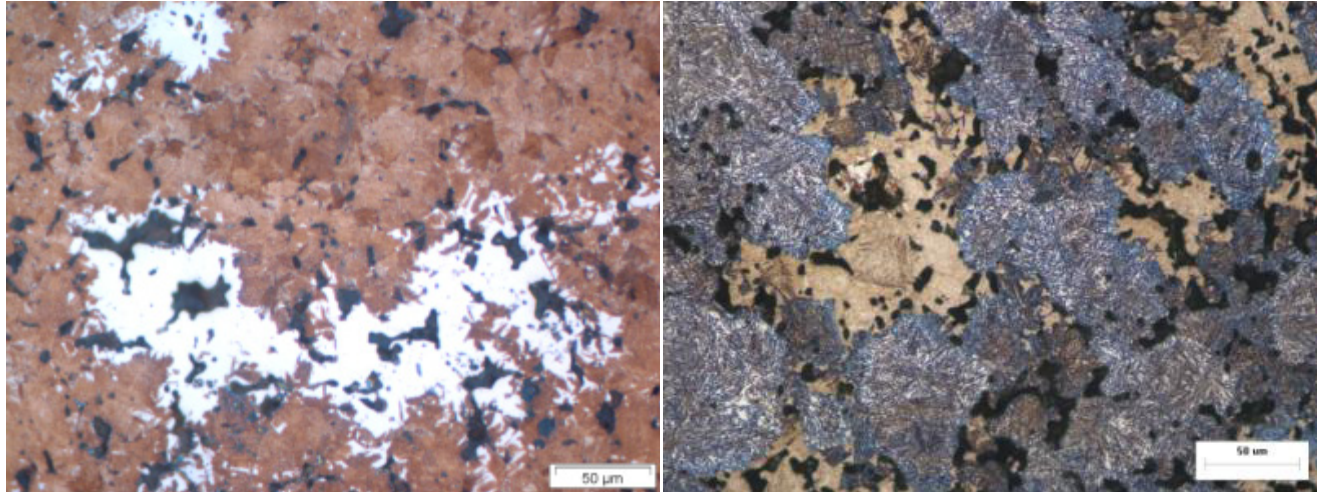


Figure S.36. Micrographs of systems (left) $\text{FeCr}_{\text{MA45}}$ Etching: 4%Picral:1% Na_2SO_4 [40] and (right) $\text{FeMo}_{\text{MA45}}$ Etching Picral 4 %.

The heterogeneous microstructures obtained for systems FeCr and FeMo are very promising for final properties that require a good strength toughness balance, for instance fatigue solicitations. The hard phase, martensite, will bestow the system harness whereas bainite, softer but with higher toughness, means that the system can absorb more energy before it breaks.

To study in more detail the martensite structure the system $\text{FeMo}_{\text{MA45}}$ was analysed with SEM (Figure S.37 and Figure S.38). In Figure S.37 it can be clearly differentiated the three phases that surround the master alloy affected region. In the case represented the system $\text{FeMo}_{\text{MA45}}$, the base microstructure is formed by upper bainite (B) that changes to martensite in the region close to the master alloy. Small areas of austenite are also spotted, and some characteristic phenomena associated to with phase such as twins and Kinkerdall porosity. Thanks to the compositional map of Figure S.38 it can be observed how the higher Mn concentration is linked to the surroundings of MA particles.

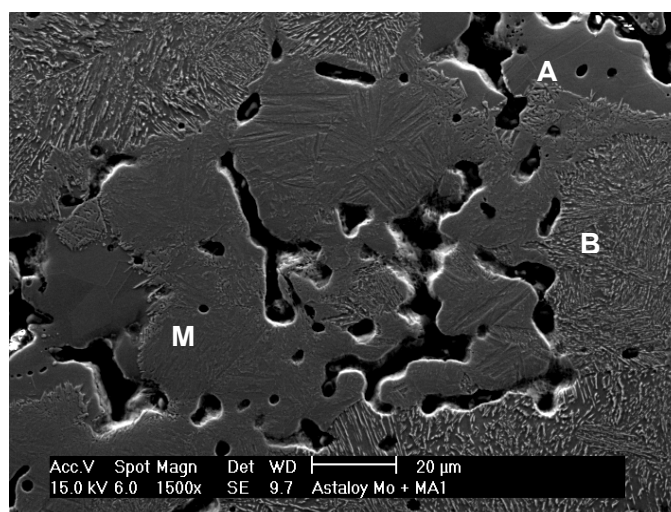


Figure S.37. SEM micrograph of system $\text{FeMo}_{\text{MA45}}$ where A stands for austenite, B bainte and M martensite

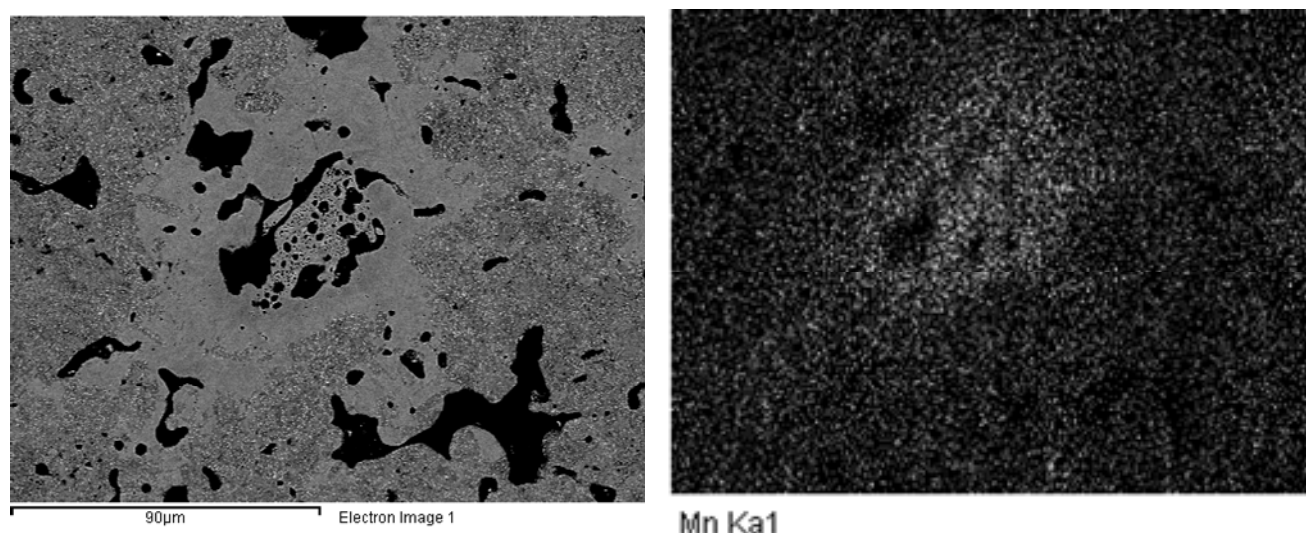


Figure S.38. Compositional mapping performed with a FEG-SEM.

Besides the local increase of the hardenability of the steel, the addition of master alloys has resulted in a secondary porosity and very porous inclusions. These areas were further analysed using EDS and it could be seen that MnS had precipitated (Figure S.39).

The S present in the master alloy comes from the original Mn particles. The presence of both S and Se are always linked to electrolytic Mn particles since its extraction from the mineral involves processes in sulphides with Se. Although the S content of the original Mn particles is very small, the amount of sulphides after the sintering process is not negligible at all, as seen in Figure S.39. The affinity of Mn to form sulphides is known to be high [73-76]. In fact, in conventional metallurgy, Mn is used as a S cleaner.

Besides the MnS precipitates, there is a secondary porosity surrounding the inclusions which is quite large, seems to be originated by a transient liquid phase. Looking at the pseudo-binary diagram of Figure S.40 [77] it is observed that the system Fe-MnS does not form liquid until 1550°C. However, the same author calculated the metastable diagram, in which the first liquid phase appears below 820°C.

In the case considered, master alloy particles are Mn-rich, therefore, locally the weight relation of the sub-system Fe-MnS can be high. Besides, these particles are activated because of the high concentration of lattice defects induced and they are very unstable in terms of thermodynamics. This instability could be the precursor of the transformations shown in the metastable diagram, resulting in a quite large transient liquid phase.

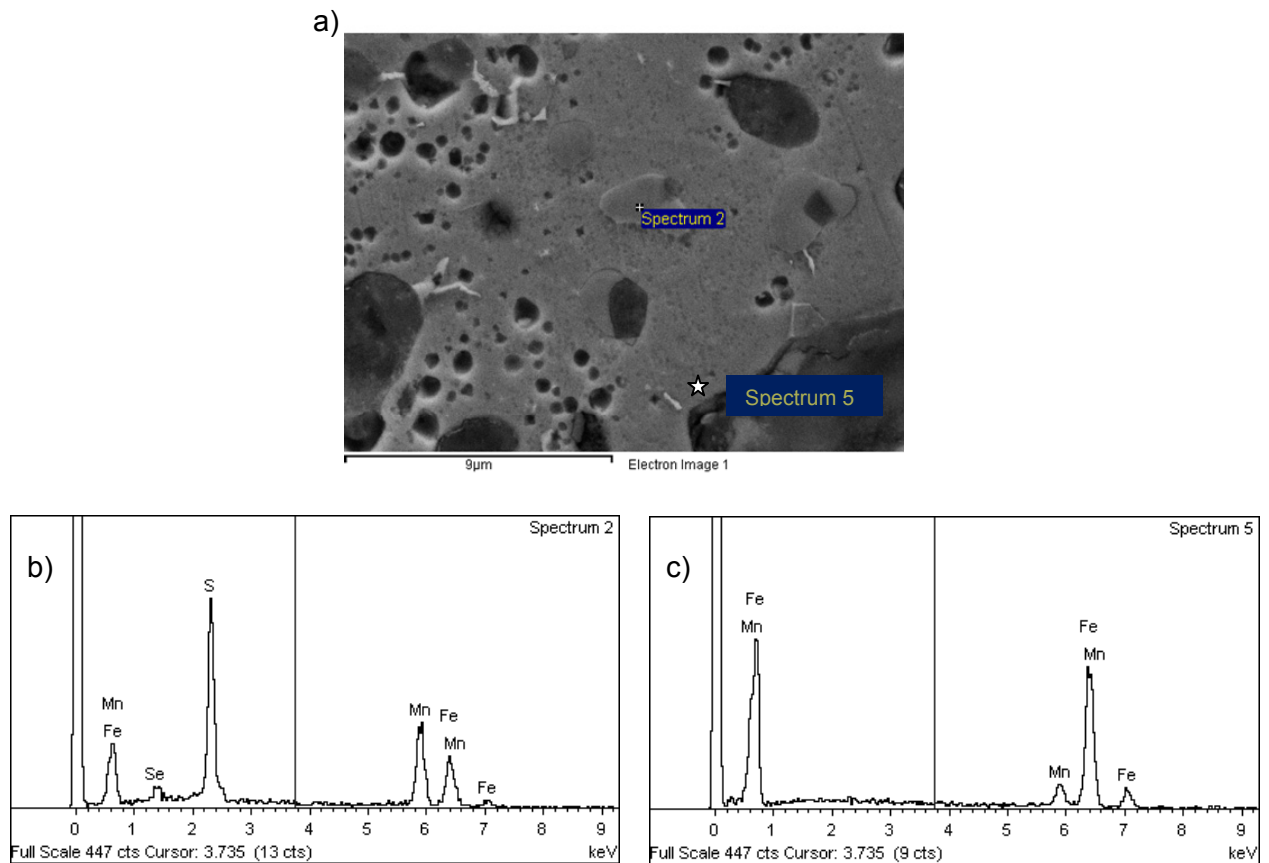


Figure S.39. Semi-quantitative analysis inside a master alloy particle after: a) Detail of studied area, b) analysis 1 (spectrum 2); c) analysis 2 (spectrum 5)

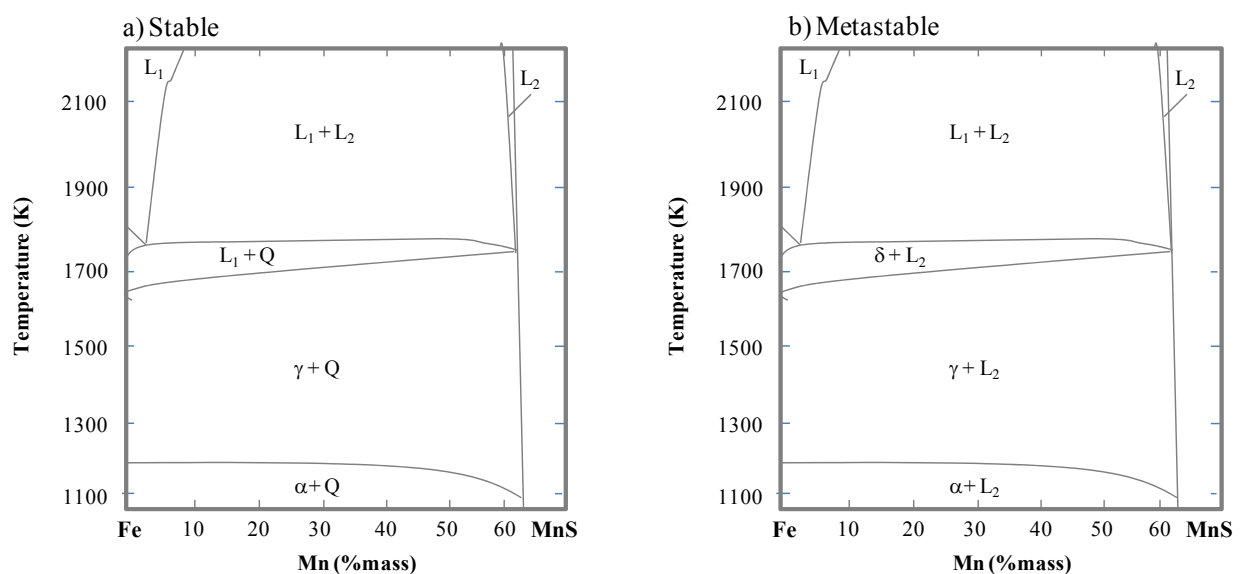


Figure S.40. Pseudo-binary phase diagrams of Fe-MnS. a) stable, b) metastable [77]

b.2) Nano-indentation

The main objective of this technique was to characterize the mechanical properties of the phases formed around the inclusions of the modified systems. Again the E modulus and hardness were

measured (Table S.13). Although these values cannot be extrapolated to the whole system, they are useful to better characterise the microstructure surrounding the inclusions.

Table S.13. Mechanical properties of bainite and martensite present in sintered system $\text{FeCr}_{\text{MA240}}$

Phase	Young Modulus (GPa)	Hardness (GPa)
Bainite	206 ± 20	5.2 ± 0.5
Martensite	250 ± 10	11.7 ± 1.3

As can be seen in Figure S.41 the pile-up and sink-in effects are much smaller than they were in the master alloys particles before sintering. The calculated correction factor shown in Table S.14 for every phase was always close to 1. This means that the apparent area predicted by the model of Oliver and Pharr was quite similar to the actual contact area, so the experimental values of stiffness and hardness obtained do not need to be corrected.

Table S.14. Parameters used to calculate the correction factor γ .

	$W_{\text{el}}/W_{\text{pl}}$	$A_{\text{ap}} (\text{nm}^2)$	$A_{\text{c}} (\text{nm}^2)$	C_{real}	$C_{\text{O-P}}$	γ
Bainite	0.21	1279147	1167741	0.96	0.95	1.03
Martensite	0.37	1104053	1065676	0.98	0.90	0.96

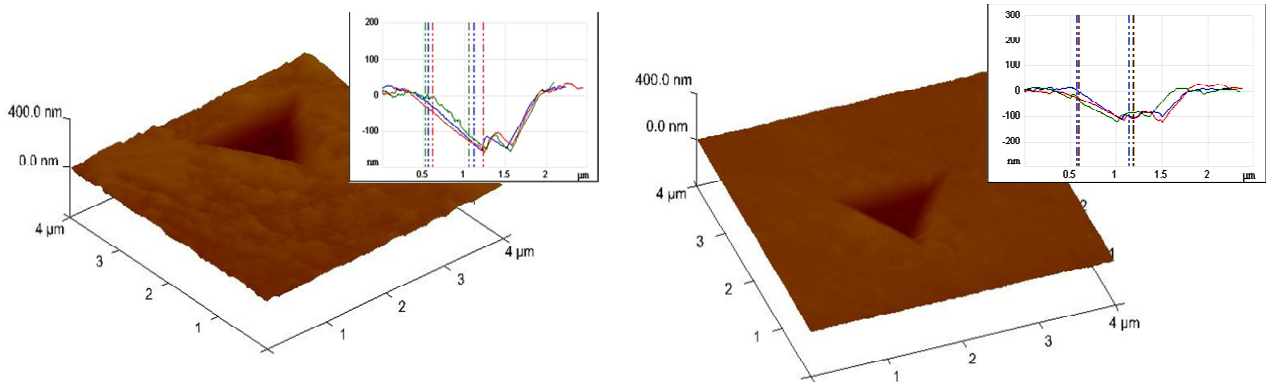


Figure S.41. Determination of pile-up or sink-in effects on bainite and martensite obtained in as-sintered $\text{FeCr}_{\text{MA240}}$.

Using the calculated correcting factor (Table S.15), it is seen that both modulus and hardness values are in the range of the values estimated by the Oliver and Pharr method.

Table S.15. Corrected mechanical properties of bainite and martensite obtained after the sintering process of system $\text{FeCr}_{\text{MA240}}$

Phase	Modulus (GPa)	Hardness (GPa)
Bainite	209 ± 20	5 ± 0.5
Martensite	245 ± 10	11.2 ± 1.3

c) Physical properties and mechanical behaviour

c.1) Density and dimensional change

In those systems containing Mn it is seen the swelling effect associated to this alloying element [72] (Figure S.42). The effect is particularly peculiar in systems Fe and FeMo since the swelling counteracted the contraction produced by C. The dimensional change of systems FeMo does not differ much from each other (0.07%) whereas the difference between the base systems Fe and FeCr with their corresponding modified systems equaled 0.12%.

The dimensional change during sintering is governed by the alloying elements. There are elements that promote contraction, such as C and Ni, whereas others do not have little effect on contraction, Mo and Cr, but as it was seen before there are other elements that produce the dilation of the volume. The swelling produced by Cu is linked to the formation of a transient liquid phase during sintering. The ideal state is reaching a global equilibrium of the individual effects of every element in order to have the most repetitive dimensional change possible.

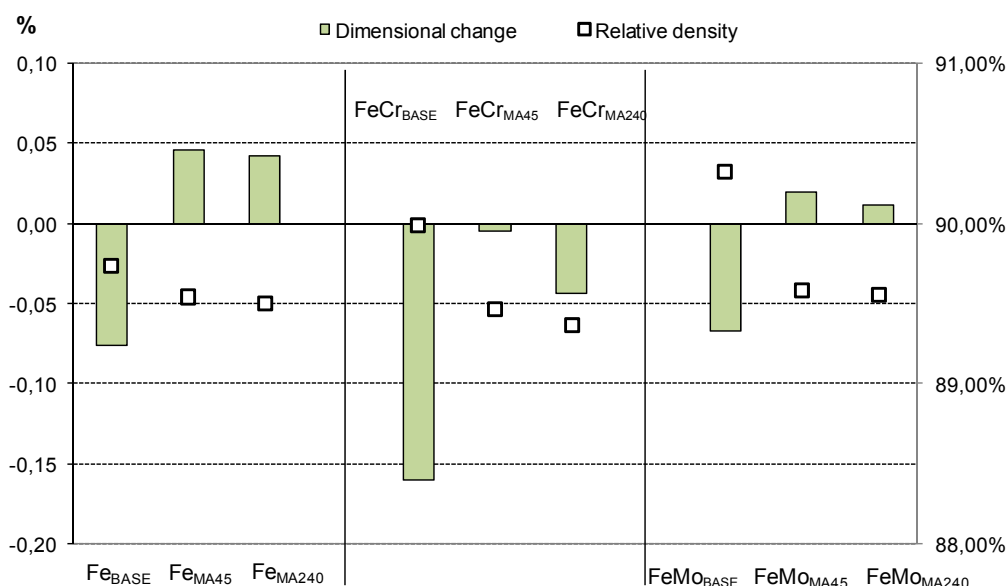


Figure S.42. Density fraction and dimensional change of as-sintered systems.

c.2) Mechanical properties

In Table S.16 are gathered the mechanical properties of the alloying systems modified by the addition of their corresponding master alloys.

The addition of milled master alloys resulted in a global hardness increase. The martensitic inclusions uniformly distributed along the microstructure and the decrease of grain size induced by the activated milled powder, are beneficial to final hardness.

However, the hardness increase was a little smaller as expected possibly due to the secondary porosity that is linked to the surrounding areas of the master alloy particles and the precipitation of Mn.

Looking at the experimental values of yield strength (YS) and tensile strength (UTS), two main results can be pointed out: First, the modification is more accentuated in simple systems as it is seen in systems Fe_{MA45} and Fe_{MA240} if compared to Fe_{BASE}. Although in this case the yield strength did

not vary significantly, the tensile strength did change since the addition of the master alloy doubled its value.

Table S.16. Mechanical properties of as-sintered systems modified with master alloys.

	ρ (relative)	UTS (MPa)	YS (MPa)	% ε	IE (J)	HV30
Fe _{BASE}	89.73	311	275	11	18.3	110
Fe _{MA45}	89.54	495	310	6.5	21.8	140
Fe _{MA240}	89.50	416	282	4.2	20.2	136
FeCr _{BASE}	89.99	731	550	4.2	17.5	198
FeCr _{MA45}	89.47	730	605	1.5	11.2	268
FeCr _{MA240}	89.37	692	565	1.6	9.2	251
FeMo _{BASE}	90.33	580	406	4.8	18.6	180
FeMo _{MA45}	89.38	630	458	2	14.5	218
FeMo _{MA240}	89.56	626	444	1.9	16.4	212

The variations experienced by systems FeCr and FeMo are almost negligible. In these cases, the base materials already had good mechanical properties, so small changes in the microstructure resulted in a small global effect of the as-sintered state. Moreover, the addition of master alloys to these systems produced a smaller densification (Figure S.42). A smaller as-sintered density is detrimental of the mechanical properties, counteracting the beneficial effects induced by the master alloys.

Anyways, the results attained are in the range of other systems with higher Mn contents found in the literature. For instance, Sulowsky [78] obtained for the alloying system Fe-3Mn-0.6C yield strength values in the range of 220 – 255 MPa after sintering at 1120°C in H₂.

The influence exerted by porosity in sintered systems is very important and has been extensively studied and quantified by several authors [79-81]. According to the empirical equations postulated in those works, 8% of porosity means that both the yield and the tensile strength are 30% smaller than the corresponding dense systems, and the strain at break point is 40% smaller in sintered systems. Nonetheless, these results are representative since the properties variation from dense to sintered materials not only depends upon the amount and shape of the pores, but also on the alloying system itself.

c.3) Fractography

i) Tensile specimens

In Figure S.43 are shown representative micrographs of the fracture surface corresponding to tensile samples of systems FeMo_{MA45} and FeMo_{MA240}. It is observed that there is a combination of both fracture mechanisms, that is, cleavage (fragile) and a ductile mechanism through the coalescence of microvoids.

The effect of the master alloy is clearly perceived, since by increasing the hardness of the systems the brittleness is also increased, resulting in greater areas of cleavage. Moreover, in the areas close to the cleavages there is a concentration of Mn.

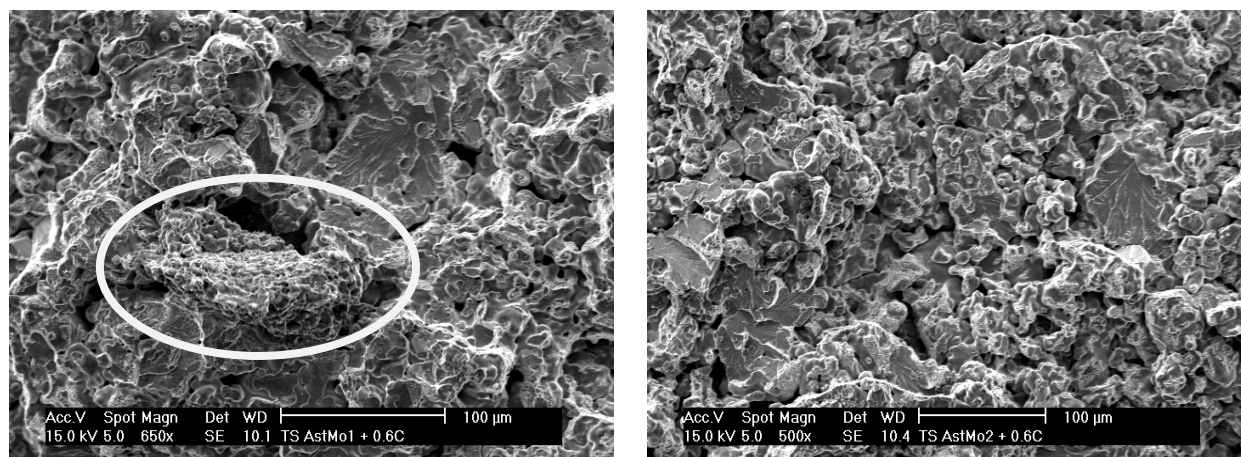


Figure S.43. SEM Micrographs representative of the fractography of tensile specimens. Examples shown systems $\text{FeMo}_{\text{MA45}}$ and $\text{FeMo}_{\text{MA240}}$.

The fractography study of the tensile samples corroborates the mechanical properties attained after the test. The increment occurred has been followed by an increment of the cleavage, that is, the brittleness of the system has increased. Moreover, inclusions from the original master alloys were found, surrounded by a large secondary porosity and very porous particles, as it is remarked in Figure S.43 for system $\text{FeMo}_{\text{MA45}}$.

Nevertheless, the brittleness is increased, in every case the predominant fracture mechanism has been the coalescence of microvoids, that is, a ductile fracture mechanism.

ii) Impact specimens

In this case, in the fracture surface three different zones can be distinguished, tensile, centre and compression. The behaviour of each zone differs from each other quite substantially.

In Figure S.44 are gathered representative micrographs of every area of interest for sintered systems.

The good junction between particles is crucial in order to study the impact properties since the high speeds of the test induce the formation of cracks in areas of strength concentrations. These cracks do grow along the contacts between particles. For this reason, if these contacts are strong enough, the propagation of the microcracks is along the border of the particles until finally reaching the grain boundary resulting in the separations of crystallographic planes.

When there are strong contacts between particles after the sintering process, the energy necessary for the microcrack to propagate along those contacts is higher. In the studied systems, it is seen that these contacts have not been strong enough since the fracture is generally intergranular.

Nevertheless, there are substantial differences among the different areas. The tensile side of the specimen experiences a higher plastic deformation and therefore the predominant micromechanism is the coalescence of microvoids, that is, ductile. On the other hand, in the compression side the fracture was more brittle as can be observed by the presence of a higher concentration of cleavage.

In every case though, the most brittle areas were always associated with cleavage planes with a higher local concentration of Mn, thus the master alloy particles resulted in an increase of local hardness.

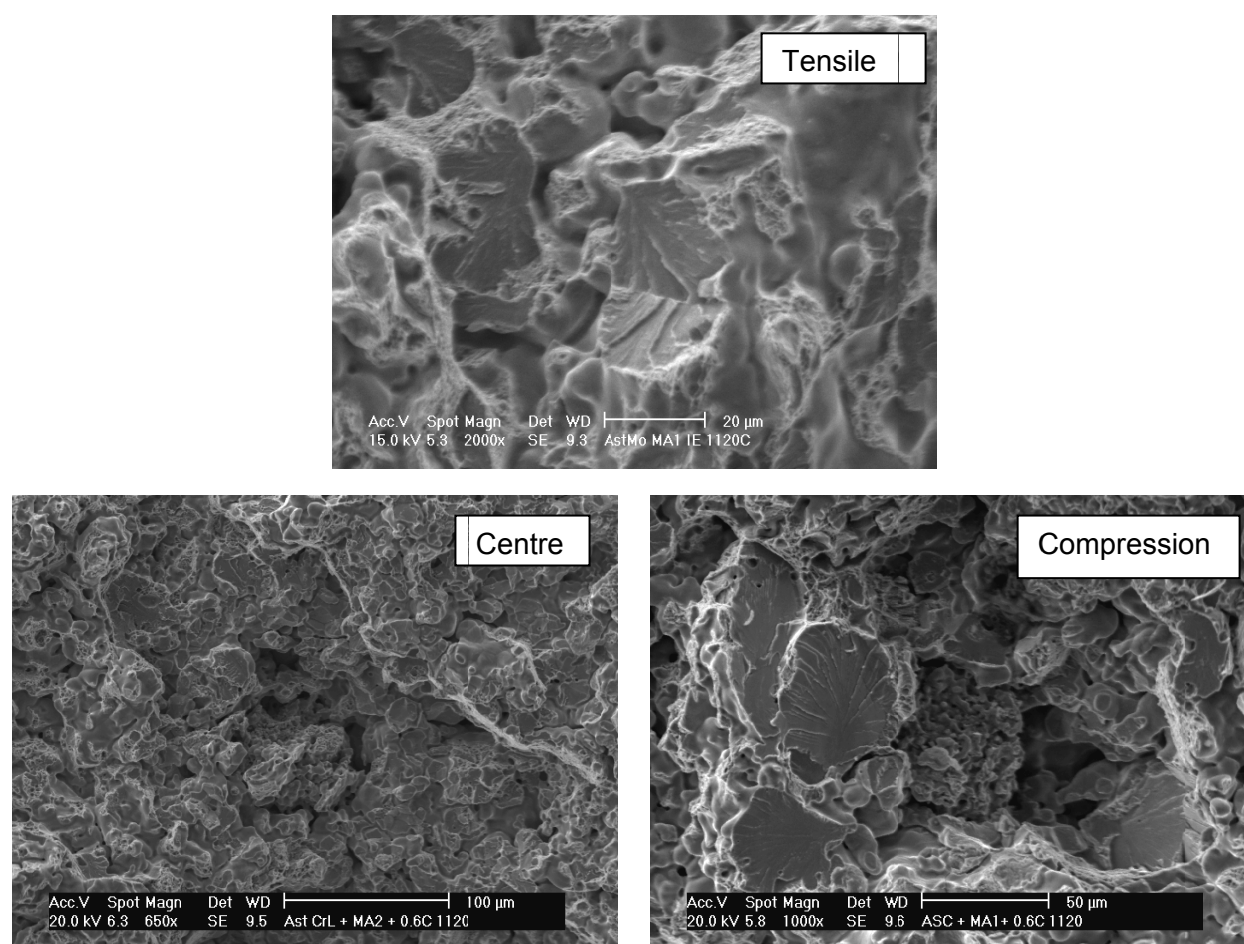


Figure S.44 SEM Micrographs representative of the fractography of tensile specimens. Examples shown systems $\text{FeMo}_{\text{MA45}}$, $\text{FeCr}_{\text{MA240}}$ and Fe_{MA45}

4.3 Heat treatments on modified low alloyed steels

a) Determination of M_s

For the determination of the transition temperature M_s , two different routes were considered. First, thermal cycles were performed at laboratory scale in a dilatometer with induction furnace, and, second those dilatometric runs were extrapolated to industrial scale with the determination of these temperatures in a high vacuum industrial furnace.

a.1) Dilatometric study

Thanks to the induction furnace, besides heat up to maximum temperature in a few minutes, it was possible to cool down at quite fast rates. The tests performed used cooling rates of 1, 2, 3, 4.5 and 6°C/s. The objective of using different cooling rates is determining M_s correctly, since the hardenability of the systems may differ from each other, therefore a fixed cooling rate could not be suitable for every system studied.

In Figure S.45 is shown one of the dilatometries graphs of system $\text{FeMo}_{\text{MA240}}$. Three variables are taken into account, the temperature, the dimensional change and its derivative. The temperature M_s corresponds with a change of the slope during the cooling step.

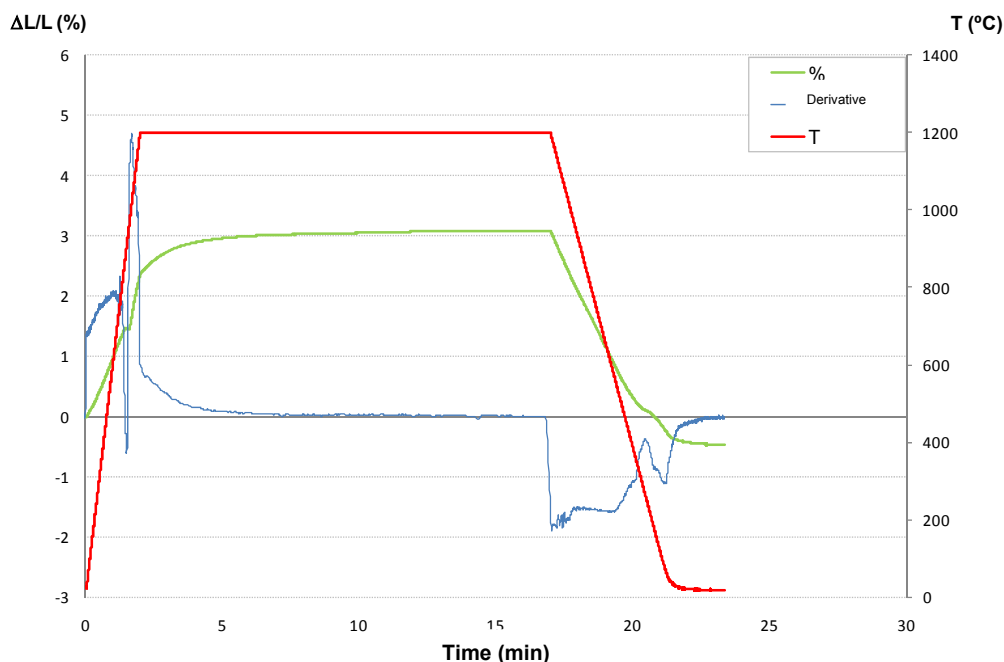


Figure S.45. Dilatometry results of FeMo_{MA240} to calculate the transition temperature M_s . Cooling rate used 3 °C/s.

Similar graphs were obtained for the other systems and their transition temperatures are gathered in Table S.17. Moreover, the theoretical M_s temperatures were calculated according to Andrews' equation.

Table S.17. Chemical composition and registered transition temperatures after dilatometric runs.
*Temperatures calculated after Andrews equation $M_s = 539^\circ\text{C} - 423(\%\text{C}) - 30.4(\%\text{Mn}) - 12.1(\%\text{Cr}) - 17.7(\%\text{Ni}) - 7.5(\%\text{Mo})$.

Material	Composition	M_s (°C)	$M_{s\text{Andrews}}^*$ (°C)	Cooling rate (°C/s)
FeCr _{BASE}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 0.6C	281	261	3
FeCr _{MA45}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	297	231	2
FeCr _{MA240}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	300	231	2
FeMo _{BASE}	Fe + 1.5Mo + 0.6C	335	274	3
FeMo _{MA45}	Fe + 1.5Mo + 1Mn + 0.6C	354	244	4.5
FeMo _{MA240}	Fe + 1.5Mo + 1Mn + 0.6C	348	244	4.5

For systems based on FeMo the obtained M_s temperatures are in the range of 320°C whereas FeCr showed slightly smaller temperatures, in the range of 280 – 300°C. For these systems it seems that they have enough hardenability as to reach the martensitic transformation.

The experimental temperatures differ from those calculated after Andrews' equation. This discrepancy comes from the existence of pores, since porosity is not considered. The success of the heat treatment of sintered materials is very influenced by porosity, since pores reduce the thermal conductivity. According to eq.S 12, where the thermal conductivity of the sintered material

(k) is related to that of the full dense system (k_{fd}) and the porosity (ε), a common porosity of 10% mean a decrease of 20% of the thermal conductivity.

eq.S 12 [82]

$$k = k_{fd} \cdot (1 - 2 \cdot \varepsilon)$$

a.2) Calculation of M_s in an industrial high vacuum furnace during the sinter-hardening treatment

By placing a thermocouple inside the samples it was possible to monitor the sample's temperature in every instant of the process. Thus, a change of the slope during the cooling rate corresponds to a phase transition. In Figure S.46 an example for systems $\text{FeCr}_{\text{MA45}}$ and $\text{FeCr}_{\text{MA240}}$ is shown.

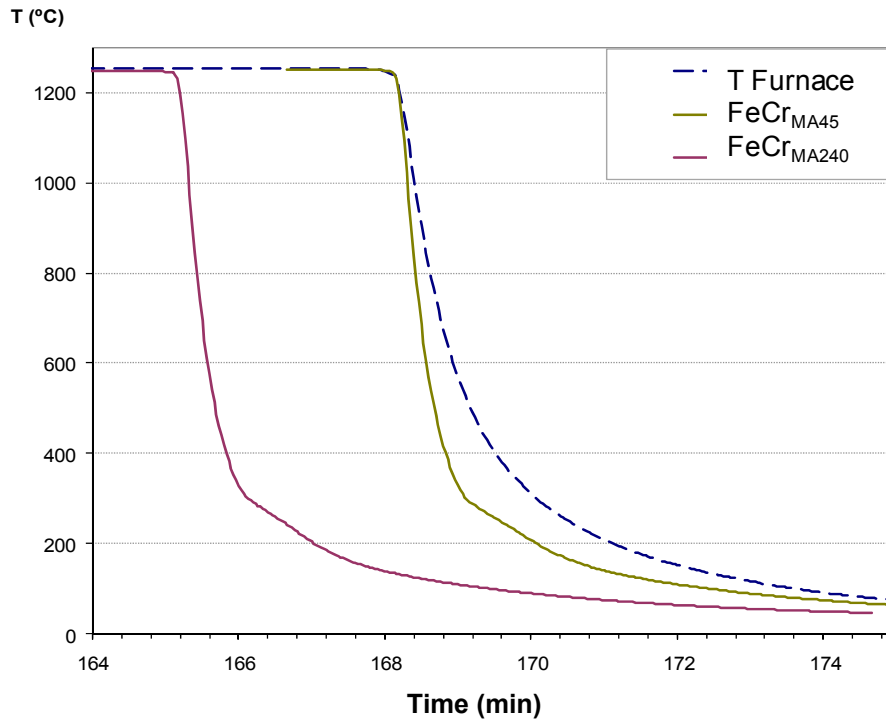


Figure S.46. Example of determination of transition temperature in systems based on $\text{FeCr}_{\text{BASE}}$ by thermocoupling the samples inside the sintering furnace.

In Table S.18 are gathered the temperatures obtained along with the chemical compositions of the treated systems, which were Fe_{BASE} , FeCr and the prototype grades. All systems were treated using the same thermal cycle. The different transition temperatures obtained give an idea of the different hardenability of the systems heat treated. The prototype grades P1 and P3 and all based on Fe_{BASE} , had a phase transformation over 500°C. According to the theoretical transition temperatures of systems similar to these (Table S.17) and the cooling rates used, temperatures higher than 500°C do not correspond to the martensitic transformation. It seems more probable that the transformation occurred was to bainite or even to pearlite.

Although these presumptions will be subsequently corroborated by the metallographic study, it can be confirmed already that the alloying elements present in these systems, do not increase the hardenability enough as to sinter-harden successfully.

On the other hand, in prototype grades P2 and P4 and those modified based on $\text{FeCr}_{\text{BASE}}$, the temperature at which a phase transition occurred was registered at around 300°C. In this case, it is possible to affirm that the martensitic transition has been reached.

The chemical composition of the systems in which the transition took place at relatively low temperatures, is composed by Mo, Cr and Mn. These elements increase the hardenability with the

highest multiplying factors [72, 78, 83-90]. Thus, the TTT curves are displaced enough so the cooling produced by the injection of 8 bar of N₂ is enough to reach the martensitic transition.

Table S.18. Chemical composition and transition temperatures registered during the cooling rate of the sinter-hardening treatment of the considered systems

Material	Composition	Transition T (°C)	Ms _{Andrews} (°C)
P1	Fe + 0.8Mn + 0.6C	645	261
P2	Fe + 0.80Mn + 1Cr + 0.6C	320	249
P3	Fe + 1.2Mn + 0.2Cr + 0.6C	500-520	246
P4	Fe + 0.7Mn + 1.2Cr + 0.4Mo + 0.4Ni + 0.6C	300	239
Fe _{BASE}	Fe + 0.6C	650	285
Fe _{MA45}	Fe + 1Mn + 0.6C	630	255
Fe _{MA240}	Fe + 1Mn + 0.6C	630	255
FeCr _{BASE}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 0.6C	280	265
FeCr _{MA45}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	300	235
FeCr _{MA240}	Fe + 1.5Cr + 0.2Mo + 1Mn + 0.6C	300	235

b) Microstructural aspects

b.1) Sinter-hardening effect

Looking the micrographs of Figure S.47 it is confirmed that the hardenability of systems P1, P3 and Fe_{MA240}, is not high enough as to reach the martensitic transformation at the cooling rates considered.

The microstructure obtained is predominantly pearlitic, with small areas of martensite in the case of Fe_{MA240}. Particularly, in system P3 the microstructure was predominantly bainitic with small areas of fine pearlite. In those systems modified with master alloy, the hardenability is increased locally, so in the areas affected by the presence of master alloy particles, martensite is perceived. On the other hand, systems based on FeCr and FeMo and prototype grades P2 and P4, the low transition temperatures obtained, effectively correspond to the martensite start temperature, since the microstructure obtained after the treatment is predominantly martensitic (Figure S.48 and Figure S.49). Finally, in modified systems, inclusions originated by master alloy particles are also seen. Although they are linked to secondary porosity the morphology of these areas is more homogeneous than in the as-sintered state.

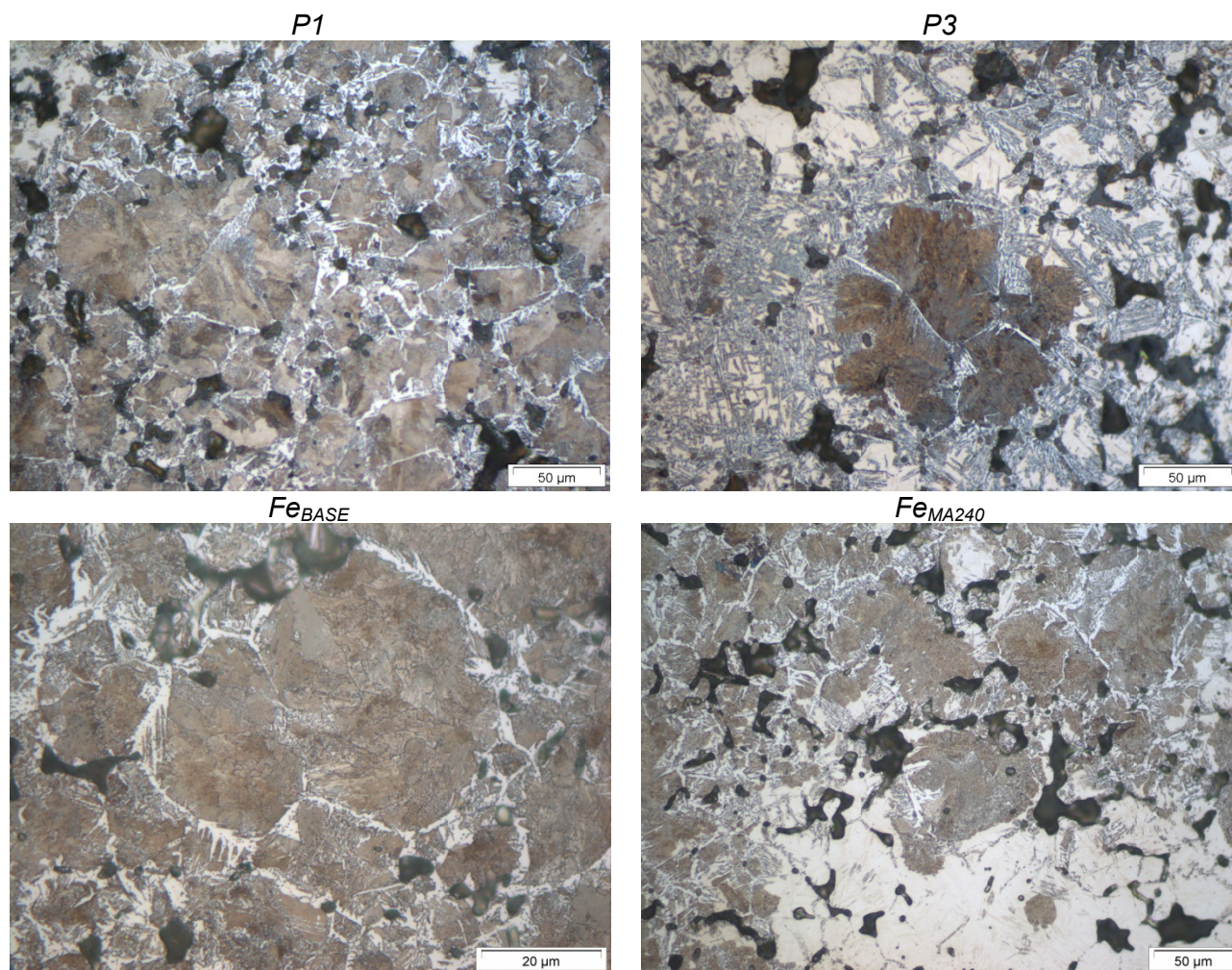


Figure S.47 Micrographs of sinter-hardened systems P1, P3, Fe_{BASE} y Fe_{MA240} . Etching 4% Picral: 1% Na_2SO_4

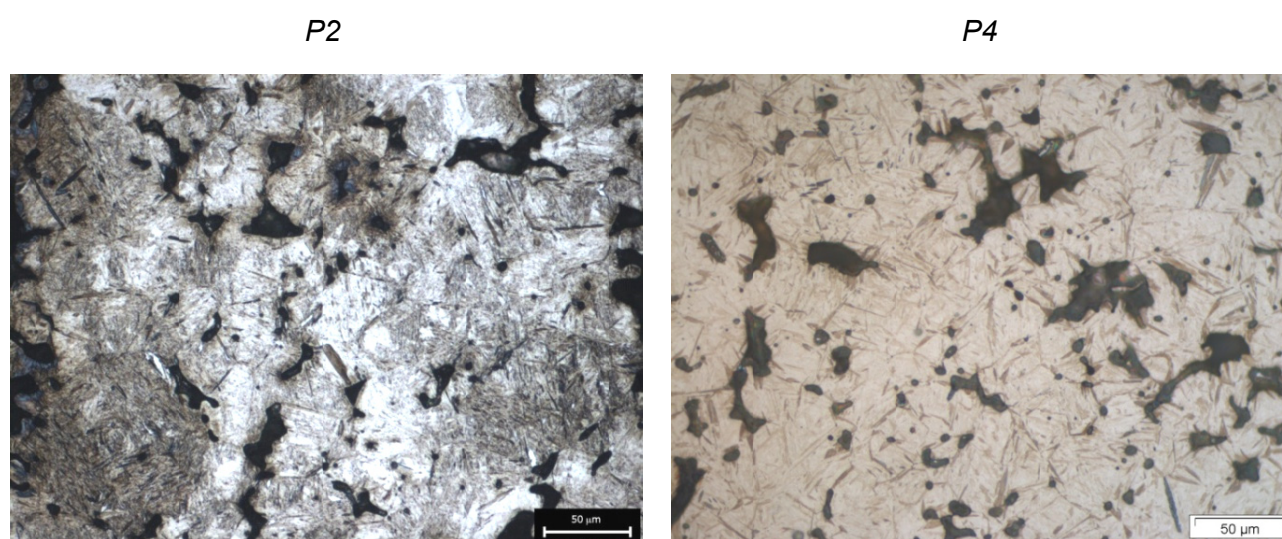


Figure S.48. Micrographs of sinter-hardened systems P2 y P4 Etching P2 4% Picral, Etching P4 4% Picral: 1% Na_2SO_4

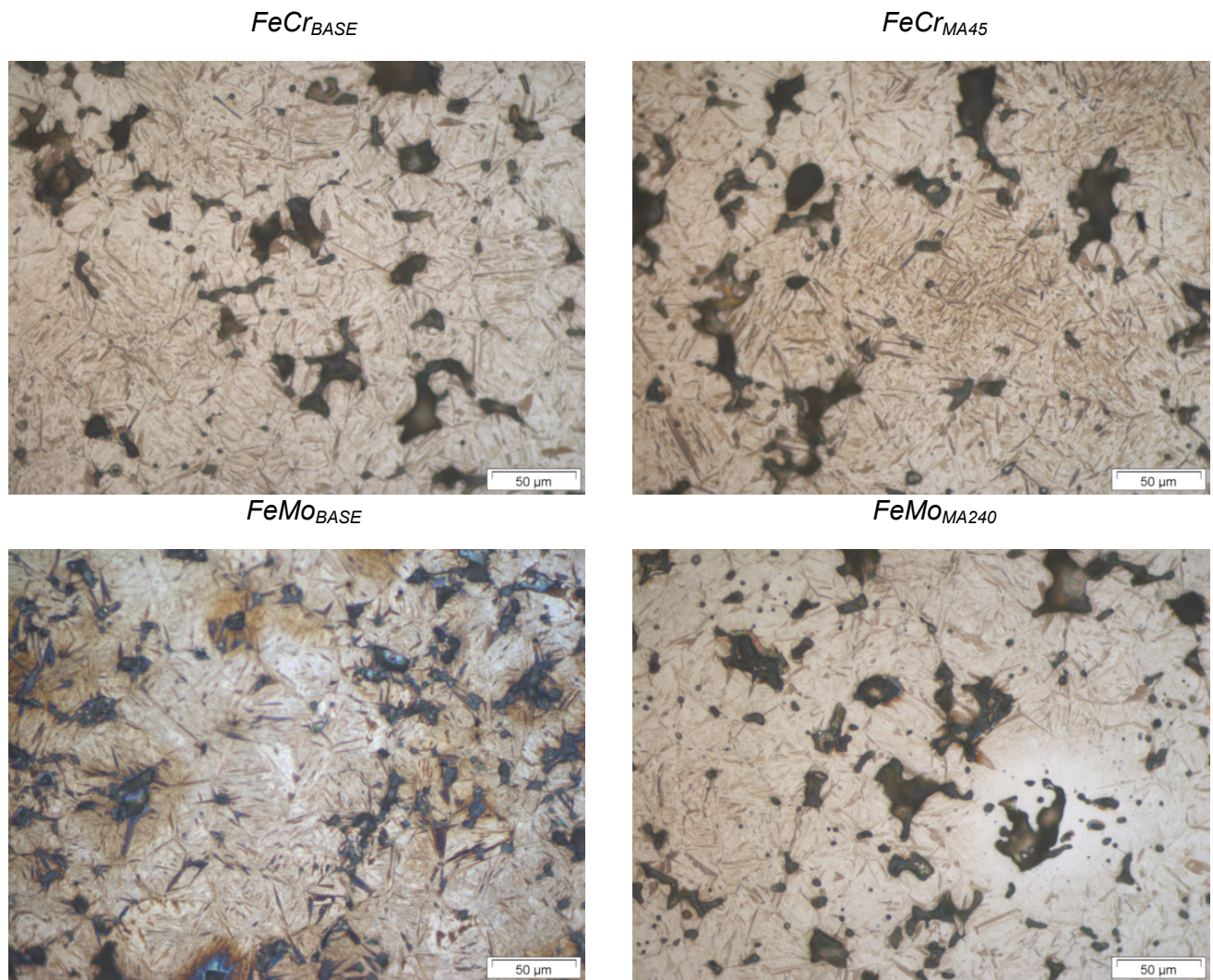


Figure S.49. Micrographs of sinter-hardened systems FeCr_{BASE}, FeCr_{MA45}, FeMo_{BASE} and FeMo_{MA240}. Etching 4%Picral: 1% Na₂SO₄

b.2) Austempering effect

The successful attainment of the desired microstructure after the austempering treatment is proven by the micrographs shown in Figure S.50. In every case, the microstructure was predominantly formed by bainite with scattered martensitic areas in those systems modified with master alloy. All the microstructures of modified systems hitherto observed, independently of the treatment performed, the inclusions generated by the particles of master alloy do have associated a local increase of hardenability favouring the formation of martensite. From this moment on, the characterization of heat treated specimens was continued only with systems in which heat treatments, sinter-hardening and austempering could be successfully performed.

c) Mechanical properties

The main mechanical properties are gathered in Table S.19 of systems which were successfully sinter-hardened (H) and austempered (A).

The improvement of the mechanical properties is obvious. The hardness of the bainitic systems is around 400 HV0.1, which corresponds to the upper level of hardness of this phase. Martensitic systems are obviously harder, around 600 HV0.1. The yield strength in some cases doubled after the heat treatment, if these results are compared to the as-sintered yield strength (Figure S.51).

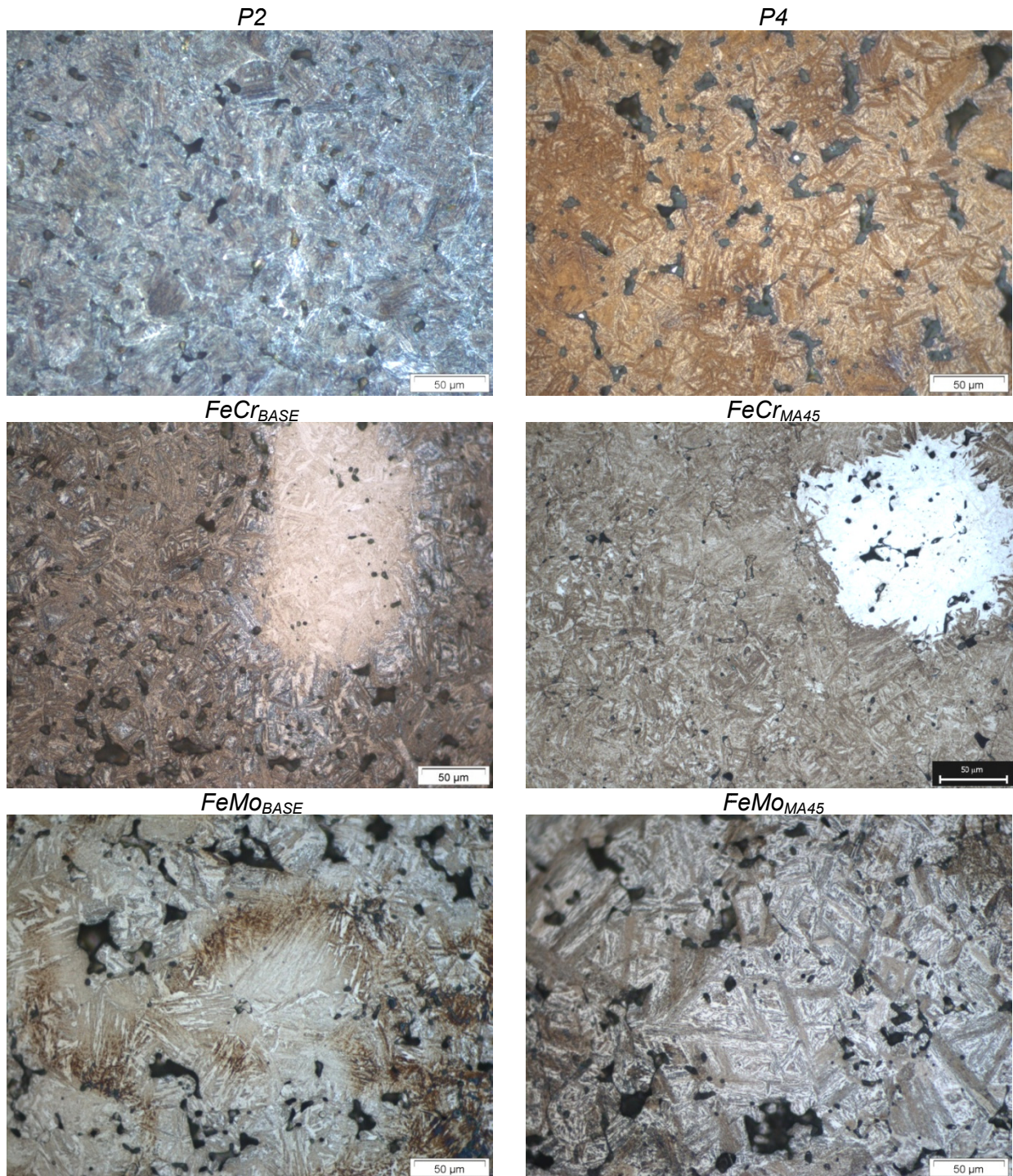


Figure S.50. Micrographs of austempered systems P1, P3, FeCr_{BASE}, FeCr_{MA45}, FeMo_{BASE} and FeMo_{MA45}. Etching 4%Picral: 1%Na₂SO₄

The main advantage of the heat treatments performed is that the final state is reached in just one step. Sintering and post-sintering treatment is performed inside the sintering furnace and hence the industrial implementation is promoted. Besides, the mechanical properties obtained are quite higher than commonly used low alloyed sintered steels (Figure S.1) which were processed by conventional pressing-sintering but with a bigger amount of alloying elements.

Finally in Figure S.1 are compared the mechanical properties obtained after the sintering process and the single-step heat treatments, with the values defines as objective of alloying systems already developed. Both tensile and yield strength of modified systems as-sintered are inside the objective range, being in some cases higher. On the other hand, strain values have been enhanced from an interval of 2-4% up to 4-7%.

Table S.19. Mechanical properties of sinter-hardened (H) and austempered (A) systems modified with master alloy.

System	Treatment	UTS (MPa)	YS (MPa)	% ε
FeCr _{BASE}	H	918	918	0.12
	A	835	723	0.93
FeCr _{MA45}	H	522	522	0.04
	A	800	690	0.68
FeCr _{MA240}	H	597	597	0.06
	A	803	680	0.67
FeMo _{BASE}	H	1025	906	0.34
	A	702	630	0.64
FeMo _{MA45}	H	882	860	0.24
	A	665	598	0.47
FeMo _{MA240}	H	825	833	0.21
	A	651	604	0.29

The modification of the microstructure after the heat treatments has resulted in a considerable increase of the tensile strength and the yield strength, being much higher than the objective values. Nonetheless, the raise in strength has been followed by a decrease of the strain, down to values close to 1%.

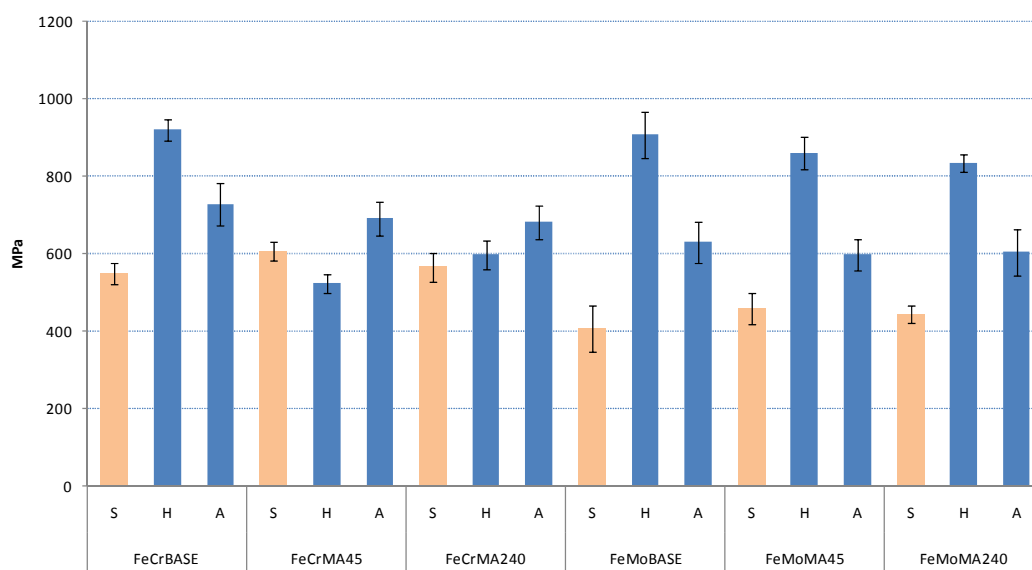


Figure S.51. Yield strength of modified alloying systems after the heat treatment and as-sintered.

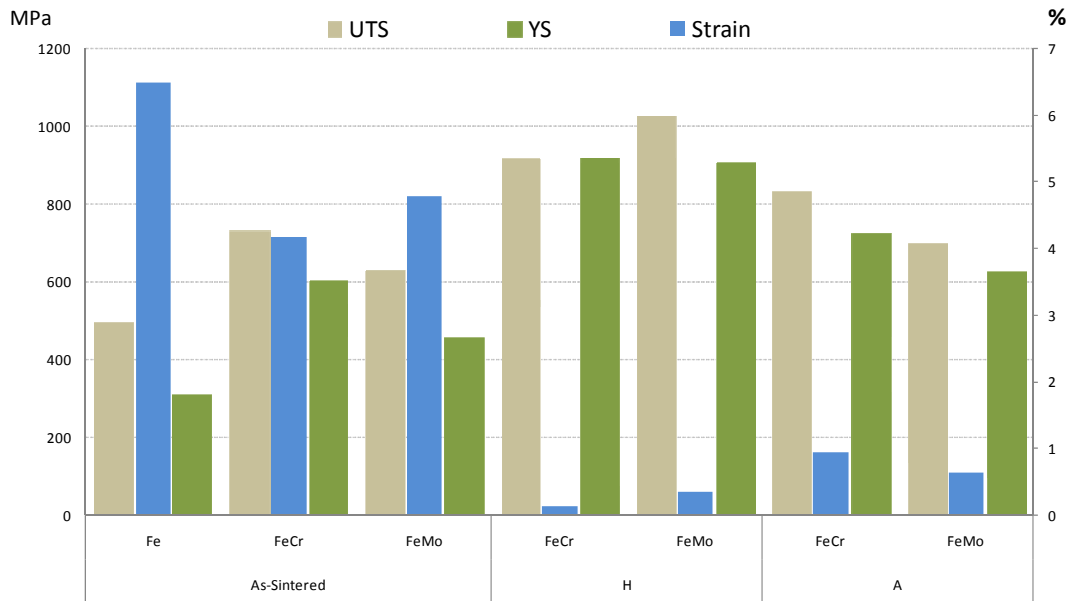


Figure S.52. Mechanical properties of as-sintered systems (S) and after the heat treatments of sinterhardening (H) and sinteraustempering (A). Values should be compared to those defined as objective, thus UTS (500-700 MPa), YS (300-500 MPa) and Strain (2-3.5 %).

d) Wear properties

The micrographs previously discussed showed that the microstructure after the heat treatments consists of a mixture of martensite and bainite. The coexistence of both phases and the combination of strength and toughness could result in a good response to wear.

In the study of the wear properties it is essential to know the wear mechanisms that take place during the process. The theory [91] defines four main mechanisms, adhesion, tribo-oxidation, abrasion and superficial fatigue. Although these mechanisms have different characteristics, usually a combination of those takes place.

The first parameter to be studied is the attrition coefficient. This parameter, although in the ideal case only depends on the normal and tangential forces, it does depend on the sliding conditions and in a particular way on the superficial state of the specimens in contact. Thus, rugosity, superficial oxide characteristics and the presence of adsorbed substrates influence the attrition coefficient. In all the cases studied this coefficient had a linear tendency and constant around 0.6. The influence of the composition and the heat treatment has proven to be almost negligible, as well as the applied load. This result allows for a first approximation, which suggests a combination of adhesion and abrasive oxidation mechanisms.

Although the evolution of the attrition coefficient was linear in every case, leaps are observed along the range. This oscillation around the mean value is typical of systems with high adhesion work and low test speeds. This phenomenon is known as stick-slip, and results in a momentary increase of the attrition coefficient due to a local increase of the contacts which favours the formation of tough joints. The second parameter considered is the wear rate (Table S.20). According to Williams [92], wear is classified as moderate when W is smaller than $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. In all the cases studied, this coefficient was at least an order greater. Nevertheless, the disc used as counterface material also experienced mass loss. In fact, since the compositions of the discs and the samples are quite similar, so when the debris were collected it was impossible to discern if they belonged to the disc or to the samples.

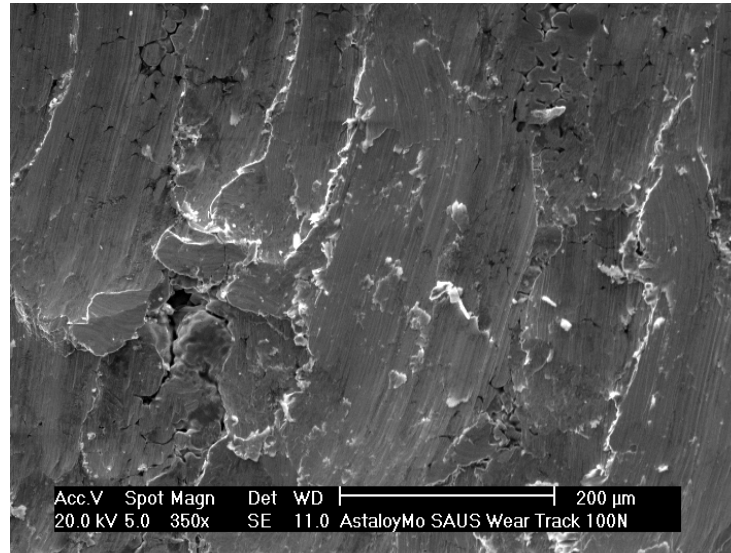
Table S.20 Wear coefficient of heat treated systems. *H* sinterhardening and *A* sinteraustempering.

Heat treatment		Wear rate x 10 ⁻⁴ (mm ³ /Nm)	
		100 N	200 N
P2	H	-	-
	A	3.71	1.01
P4	H	0.54	0.29
	A	2.63	0.63
FeCr _{BASE}	H	-	-
	A	11.71	2.20
FeCr _{MA45}	H	0.90	0.40
	A	5.67	1.33
FeCr _{MA240}	H	2.56	0.44
	A	3.18	0.38
FeMo _{BASE}	H	0.19	1.57
	A	3.70	0.05
FeMo _{MA45}	H	0.18	1.64
	A	0.86	0.50
FeMo _{MA240}	H	1.33	1.41
	A	-	-

It is observed that for the same composition the wear decreases when the load increases. The applied load is associated with a superficial hardening induced by deformation and superficial densification.

With the heat treatments it was possible to reduce, in an effective way, the intensity of wear of the studied steels, being more pronounced at higher loads, which is in accordance with [93, 94]. Besides, the heterogeneous microstructures assure a moderate wear and in, severe test conditions (200 N), it is even comparable to that obtained for the sinterhardened specimens.

By observing the wear tracks (Figure S.53), adhesion was chosen as the predominant wear mechanism occurred. This mechanism happens when there is continuous friction between two materials in which there are processes of plastic deformation and adhesion of the roughness formed in the contact area. But, besides these phenomena, during the process the debris produced do not leave the system immediately, but stays trapped between the disc and the sample, mixing with the new debris formed, resulting in the so-called tribological layer.



FeMo_{MA45} 100N (A)

Figure S.53 Representative wear tracks of wear mechanisms.

The tribological layer formed usually possesses high strength, since it is characterised for having a small particle size. However, there is not yet an accurate theory which explains how it is reached the tribological layer. It is known that this layer is formed when the accumulated plastic deformation in these superficial areas reaches a critic value, which is proportional to the ductility of the system.

Therefore, to sum up, the adhesion mechanism consists of three steps: First, the plastic deformation occurs followed by possible debris transfer to the counterface material. Subsequently, the tribological layer is formed and finally debris from the layer are formed.

The SEM micrographs of representative debris formed during the wear test are shown in Figure S.54. It can be concluded that two kinds of particles were always found, raw Fe particles with a flat morphology and very irregular oxides particles.

The presence of small fragments of non-oxidised Fe means that, besides the predominant adhesion mechanism, abrasion phenomena happened due to the superficial hardening and the oxidised fragments formed during the wear process.

Finally, wear phenomena on ductile materials have associated a superficial hardening of the contact area promoted by the densification. This phenomenon is perceived in the micrographs shown in Figure S.55. The densification resulted in an increase of hardness, being higher in the surface tested at higher loads.

Neither the plastic deformation nor the temperature raise happened during the process, have promoted phase transitions as it is seen on the etched micrographs of Figure S.55.

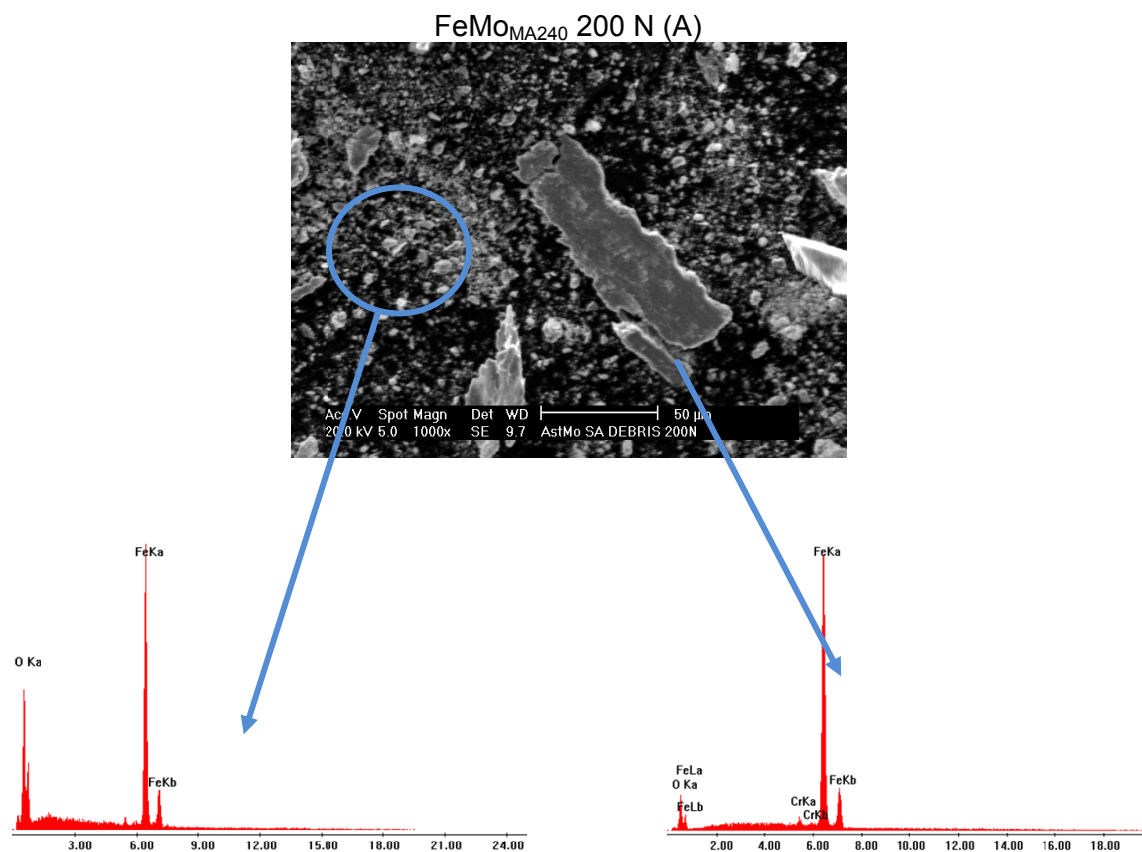


Figure S.54 Debris of system FeMo_{MA240} 200 N after sinteraustempering.

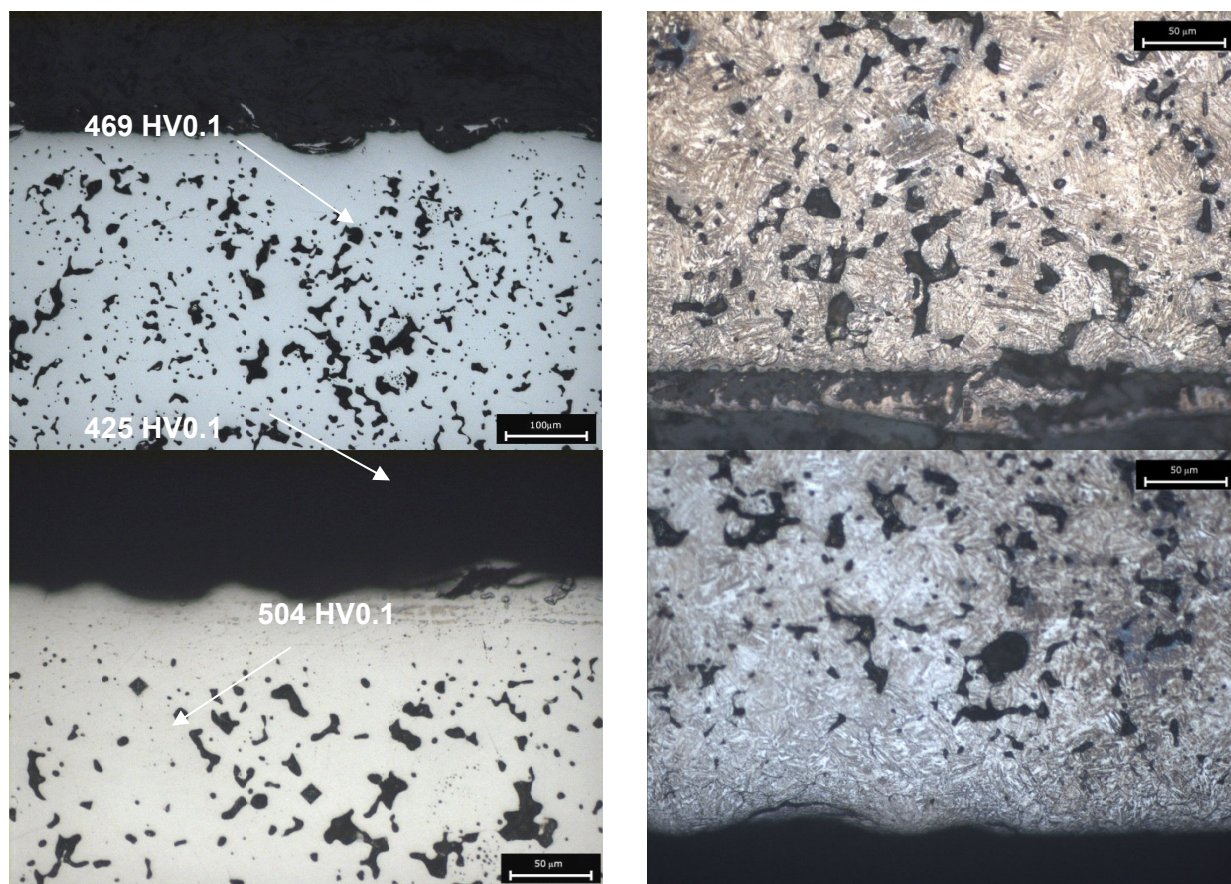


Figure S.55. Transversal section of samples after the wear test of sinter austempered system FeMo_{MA240}. *Up* surface loaded at 100 N. *Bottom* surface loaded at 200 N. Etching 4% Picral

5 FINAL DISCUSSION

The mechanical milling process implies a great amount of energy therefore oxidation of the powders is promoted since deformation and fracture phenomena promote the formation of new surface exposed to the process atmosphere. Nonetheless, It has been proven that by having an accurate control of the atmosphere of the process very energetic millings can be performed (high balls:powder ratios and high rotational speed) and the oxygen content can be controlled and kept to low values (around 4%).

During the milling process of systems with different plastic character, ductile-fragile, different phenomena of deformation, fracture and cold welding, take place. It has been seen how this difference has promoted the formation of a Fe-Mn solid solution in short milling times. Ductile particles of Fe deform rapidly trapping fragile Mn particles, which rapidly reduce their size due to continuous fracturing. As a result, in the system MA-Fe-Mn the solid solution is detected after 120 minutes of milling.

As it was estimated, the formation of the solid solution Fe-Mn is linked to the phase transition from Fe- α to Fe- γ . Austenite is not stable at room temperature but given the gamma stabilizer effect of Mn and the high lattice defects concentration induced by milling; austenite is stabilized at room temperature. In systems MA-FeCr-Mn and MA-FeMo-Mn the formation of the solid solution is delayed after 180 minutes. The presence of other alloying elements hinders the formation of the solid solution Fe-Mn.

With the study of the diffraction peaks of the milled systems, it has been proven that after 300 minutes the master alloys containing Mn obtained were formed completely by austenite, except in systems based on FeCr and FeMo where a small trace of ferrite could still be spotted.

The attainment of master alloys through mechanical alloying induces a hardening of the particles due to two different contributions, the formation of a solid solution and the plastic deformation which results in an increase of the lattice defects concentration. The hardening induced by the cold working in the master alloy particles was quantified by nano-indentations techniques. After 45 minutes, the hardening induced to the system is 150% whereas, after 240 it was 250%. It has been proven then that most of the hardening is induced during the first steps of the milling process, which is linked to the decrease of the crystallite size. Crystallite size decreased dramatically to 50 nm during the first 45 minutes.

The stiffness and hardness values obtained with nanoindentation techniques are calculated according the model of Oliver and Pharr. This method does not take into account the pile-up nor sink-in phenomena that could occur during the indentation of a plastic surface. Therefore, should these phenomena happen, the apparent contact area differs significantly from the actual contact area. In hardened materials, these phenomena are promoted so it was necessary to calculate a correcting factor.

By scanning the indentation with an atomic force microscope (AFM) it was possible to establish the existence of these plastic phenomena and with image analysis the actual contact area could be calculated. Thus, the correcting factor γ was calculated defined as the relation between the actual area and that estimated by the method of Oliver and Pharr.

With the study of the thermal stability of the master alloys it was possible to quantify the weight of both contributions to the hardening. Comparing the hardness results before and after the heat treatment, the decrease occurred (from 9 to 6.5 GPa for system FeMo_{MA240}) was directly related to the recrystallization which takes place. The crystallite size increases whereas the microstrain values decrease. This result suggests, the differences found in the hardness of the raw master alloy and the annealed state is only due to the formation of solid solution. Finally, by comparing the values before and after the treatment, it was concluded that the solid solution means 60% of the hardening induced by the mechanical alloying process, and the rest is due to the plastic deformation.

Finally, two milling times were chosen for the characterization of systems containing Mn master alloys, 45 and 240 minutes. These master alloys were chosen because of their different morphology. With short milling times Fe deformed particles act as Mn carriers, therefore the availability of Mn to sublime is higher and with longer milling times, master alloys particles are formed by a Fe-Mn solid solution. In this case, Mn availability for sublimation is lower but the particles contain a higher lattice defects concentration and their composition is more homogenous, hence the sintering process is enhanced.

The mass transport mechanisms during thermal cycles are promoted by the addition of master alloys based on systems Fe_{BASE}, FeCr_{BASE} and FeMo_{BASE}. The effect on densification of the addition of milled powder was studied. It has been seen that powder with a high concentration of lattice defects enhances the mass transport mechanisms during sintering resulting in a lower temperature at which the contraction starts, and in higher shrinkage.

The transition temperatures A1 and A3 decreased and the interval between them increased by the addition of Mn master alloys. This is because Mn stabilises austenite and the lattice defects introduced with the master alloys increase the number of nucleation points, which also favour the polymorphic transformation. The swelling effect of Mn on the shrinkage occurred during sintering. This effect has two contributions. One the gas-solid mass transport mechanism promoted by Mn sublimation and the formation of a transient liquid phase due to the metaestable equilibrium of Fe-MnS.

Regarding the microstructural aspects, the addition of Mn master alloys has modified the microstructure in two ways, independently of the master alloy considered:

- Martensite areas are homogeneously scattered throughout the microstructure. These areas are the result of a local increase of hardenability induced by the diffusion of Mn into the Fe lattice from the master alloy particle, as proven by the semi-quantitative analyses carried out with EDS-SEM
- Due to a local high concentration of MnS, a transient liquid phase appeared during sintering resulting in a quite large secondary porosity associated with the former master alloys particles.

The as-sintered mechanical properties of systems based on Fe_{BASE} were improved by the addition of master alloy. The formation of martensitic areas along the predominantly pearlitic microstructure resulted in values of yield strength and tensile strength of 300 and 500 MPa.

On the contrary, as-sintered properties of systems FeCr and FeMo were only slightly improved, reaching yield strength values of 605 and 460 MPa respectively.

Nonetheless, in every case studied the as-sintered hardness was increased after the addition of Mn master alloys.

The feasibility of performing heat treatments in the sintering furnace is a great advantage in order to implement the processes from the laboratory to an industrial scale.

The success of the heat treatment depends on the hardenability of the systems. The hardenability of prototype grades P2 and P4 as well as systems based on FeCr and FeMo is high enough as to reach the martensitic transformation at the cooling rates used (about 8 °C/s) in the sinter-hardening. In modified systems the addition of Mn master alloys was not the determining factor in the success of the heat treatments, since their respective base systems hardenability is high enough as to be successfully treated, but the transition temperature is different. The addition of master alloy resulted in a martensite start temperature 20 °C higher than the base material's, which means the severity of the cooling in slightly reduced.

On the other hand, the hardenability of systems with a low amount of alloying elements (Fe_{BASE} systems) could not be increased with the addition of Mn master alloys since a transition was

registered at temperatures higher than 500 °C. The same result was obtained for prototype grades P1 and P3. Obviously, such high temperatures did not correspond with the martensite transformation as corroborated with the microstructure study. In these cases, a predominantly pearlitic microstructure was observed with martensitic areas. In systems with master alloys, these areas are associated with a local hardenability increase promoted by the diffusion of Mn from the master alloy particle and also the activated particles which enhances the atomic motion.

Systems with higher hardenability were considered for sinter-austempering. The microstructural study corroborated that the treatment was successfully applied in every case obtaining microstructures of lower bainite with small martensitic areas.

The mechanical properties of heat treatment systems are, in every case, much higher (strength values close to 1000 MPa and yield strength over 800 MPa) than in the as-sintered state. Thus, it has been proven that high performance Mn steels can be industrially obtained in a single step process.

6 MAIN CONCLUSIONS

It can be finally concluded that a processing PM method has been developed which allows modifying conventional low alloy sintered steels, in order to attain high performance systems with a single step process.

The modification is done with the addition of master alloys obtained via mechanical alloying. Thus, mass transport mechanisms are activated and hence, the response to thermal cycles. This result is a consequence of the combined effect of the sublimation of Mn and the increase of nucleation points that come along the particles with a high concentration of lattice defects.

The main conclusions can be categorized in three parts:

About the attainment process of master alloys

- The mechanical alloying PM technique is suitable to develop new master alloys, since it allows not only designing the composition but also the state, distribution, morphology and microstructural characteristics according to the specific objective.
- In the system Fe-Mn, the alloying process follows a ductile-fragile mechanism, thus the process progresses in an efficient way and with enhanced kinetics compared to ductile-ductile mechanisms typical of the milling of metals.
- The presence of Mn also modifies the formation of the solid solution and the phase transitions, due to its gamma-stabilizer character. In this matter, this work gives the clues that allow understanding the evolution of phenomena as long as Mn gets into the lattice of Fe.
- For master alloys of systems Fe-Mn, the mechanical alloying process gives an added value to be industrially implemented. By controlling the process parameters (especially the milling time), particles with free Mn can be attained (available to sublimate during sintering) or Mn in solid solution. Depending on how the Mn is in the particle of master alloy, the mass transport mechanisms that take place are different, modifying the final characteristics of the steels obtained.
- The use of master alloys obtained by mechanical alloying processes represents a method with an added value in respect of particles obtained by other means. This is due to, besides controlling the composition, to the fact of being particles with a high concentration of lattice defects which favors the thermal activity of the system.
- Thanks to the nanoindentation technique, it was possible to evaluate the contribution to the hardening induced to the master alloy particles, which consists of the formation of solid solution and plastic deformation. In the case studied, it has been proved that the contribution

to the final hardening of the formation of solid solution and the plastic deformation is 60 and 40% respectively.

- Besides, it was possible to postulate a correction factor of the results obtained by this technique, which is based on the Oliver and Pharr method that does not consider the pile-up nor the sink-in phenomena. This correction of the method of Oliver and Pharr results in more reliable values of the nanomechanic behavior of metals.

About the consolidation of modified systems with master alloys

- In spite of the high level of hardening induced to the particles of master alloy, since they are added in very small quantities to the final system, the compressibility of the mixture is not affected, assuring the possibility of incorporating these mixtures to industrial pressing cycles.
- In every base-system studied, the addition of Fe-Mn master alloys has resulted in better materials regarding the mechanical properties and with a good dimensional behavior. All these good properties have been obtained using low cost and recyclable base materials.
- The system studied, has yet a long way to be improved if some microstructural problems are solved. These problems are not related to the process performed, but are inherent to Mn as alloying element.

About the response to heat treatment of modified systems

- The studied systems have enough hardenability to optimize their mechanical properties in a single-step process (sinterhardening)
- Moreover, these systems are suitable to be heat treated by PM conventional processes, including sophisticated methods as sinteraustempering, obtaining systems with martensite and bainite.

REFERENCES

1. Hulthen, S.I., *5 decades of iron-powder production* International Journal of Powder Metallurgy, 1981. **17**(2): p. 81-106.
2. Duwez, P. and C.B. Jordan, *Application of the theory of diffusion to the formation of alloys in powder metallurgy* Transactions of the American Society for Metals, 1949. **41**: p. 194-212.
3. Bocchini, G.F., *Improvements to ferrous powders*. Metal Powder Report, 1992. **47**(2): p. 48-53.
4. Lindskog, P., Powder Metallurgy, 1976. **19**(2): p. 79-81.
5. Tengzelius, J. and U. Engstrom, *Influence on precision of PM parts of various binder additions to powder* Powder Metallurgy, 1985. **28**(1): p. 43-48.
6. Sonsino, C.M. and G. Schlieper, *Improvement of mechanical properties of diffusion-alloyed and prealloyed sintered steels by heat-treatments*. Powder Metallurgy International, 1992. **24**(6): p. 339-345.
7. Fulmer, J.J., *Sinter-hardening steels effect of pre-alloyed steel powder composition on mechanical properties* Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1994, Vol 6, 1994: p. 175-185.
8. Salak, A., *Sintered Manganese Steels .2. Manganese Evaporation During Sintering*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): p. 72-75.
9. Sicre-Artalejo, J., et al., *Study of the degradation of the alumina refractory during the sintering process of steels modified with Mn*. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2008. **47**(5): p. 305-310.
10. Zapf, G., G. Hoffmann, and K. Dalal, *Mit einer Vorlegierung hergestellte und vergütbare manganlegierte Sinterstähle*. Arch. Eisenhüttenwesen, 1975: p. 347.
11. Banerjee, S., V. Gemenetis, and F. Thummler, *Liquid-phase formation during sintering of low-alloy steels with carbide-base master alloy additions* Powder Metallurgy, 1980. **23**(3): p. 126-129.
12. Sokolov, V.M., *Production of semi-finished product for manufacturing ferro- and master alloys, comprises agglomerating oxidized metal-containing fine and dustlike wastes, blending with liquid metallic melt, and holding blend until complete separation*. Patent Number: WO2006110117-A2; WO2006110117-A3. 2006, Sokolov V M.
13. Capus, J., *Master alloys may cause shift in perceptions of PM*. Metal Powder Report, 2006. **61**(1): p. 36-42.
14. Anómino, *Oil atomisation puts a different face on iron alloy powders*. Metal Powder Report, 2004. **59**(10): p. 26-27.
15. Torrens-Serra, J., J. Rodriguez-Viejo, and M.T. Clavaguera-Mora, *Nanocrystallization kinetics and glass forming ability of the Fe₆₅Nb₁₀B₂₅ metallic alloy*. Physical Review B, 2007. **76**(21).
16. Hamiuddin, M. and G.S. Upadhyaya, *Effect of transition-metal carbides master alloy MCM on sintering of Fe and Fe-P powder mix*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): p. 65-69.
17. Beiss, P. and M. Dalgic, *Structure property relationships in porous sintered steels*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 37-42.

18. Moumeni, H., S. Alleg, and J.M. Greneche, *Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **386**(1-2): p. 12-19.
19. Sicre-Artalejo, J., et al., *Modification of low alloyed steels by manganese additions*. Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: p. 697-700.
20. M. Campos, et al. *Comprehensive characterization of mechanical properties of heat treated low alloyed steels with Mn added via mechanical alloying*. in *World congress on powder metallurgy and particulate materials*. 2008. Washington (USA): Metal Powder Industries Federation.
21. Zhang, Z.Y., et al., *Characterization of intermetallic Fe-Mn-Si powders produced by casting and mechanical ball milling*. Powder Technology, 2003. **137**(3): p. 139-147.
22. Zhang, Z.Y. and R. Sandstrom, *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**(1-2): p. 194-202.
23. Zhang, B.Q., et al., *Synthesis mechanism of an Al-Ti-C grain refiner master alloy prepared by a new method*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2003. **34A**(8): p. 1727-1733.
24. Gaffet, E., N. Malhouroux, and M. Abdellaoui, *Far from equilibrium phase transition induced by solid-state reaction in the Fe-Si system*. Journal of Alloys and Compounds, 1993. **194**(2): p. 339-360.
25. Yin, F., et al., *Mechanical milling induced phase transformation in orthorhombic nanocrystalline MnP compound*. Nanostructured Materials, 1997. **8**(5): p. 587-594.
26. Eleskandarany, M.S., et al., *Mechanically assisted solid-state hydrogenation for formation of nanocrystalline NiTiH₃*. Journal of Alloys and Compounds, 1995. **218**(1): p. 36-43.
27. Shantha, K., G.N. Subbanna, and K.B.R. Varma, *Mechanically activated synthesis of nanocrystalline powders of ferroelectric bismuth vanadate*. Journal of Solid State Chemistry, 1999. **142**(1): p. 41-47.
28. Petrovic, P., et al., *Properties of the nanocrystalline Finemet alloys prepared by mechanochemical way*. Acta Physica Slovaca, 1998. **48**(6): p. 703-706.
29. Grandi, T.A., V.H.F. dos Santos, and J.C. de Lima, *Role of interfacial structure in nanostructured elemental metals: a new thermo-mechanical process for the preparation of nanostructured binary alloys*. Solid State Communications, 1999. **110**(12): p. 673-677.
30. Guerrero-Paz, J. and D. Jaramillo-Vigueras, *Nanometric grain formation in ductile powders by low-energy ball milling*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(8): p. 1123-1132.
31. Lutterotti, L., *MAUD*, in *CPD Newsletter (IUCr)*. 2000.
32. *EU- Official Journal of the European Union - EU Carcinogen Directives 90/394/EEC and 91/322/EEC*.
33. *Höganäs AB - Polvos de Hierro y Acero Höganäs para Componentes Sinterizados*. 1998: Höganäs AB.
34. Eberhart, J.P., *Structural and Chemical Analysis of Materials* ed. J.W. Sons. 1991, Strasbourg, France.
35. Rabanal-Jiménez, M., *Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de ferritas MFe₂O₄ (M=Mg y Ni)-Tesis doctoral*. 2002, Univeridad Carlos III: Leganés.

36. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
37. *UNE-EN ISO 10002-1 - Materiales Metálicos. Ensayos de Tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente*.
38. *ISO 5754:1978. Sintered metal materials, excluding hardmetals - Unnotched impact test piece*.
39. "ASM Handbook Committee", *ASM Metals Handbook Vol. 9: Metallography and Microstructures*. George F. Vander Voort ed. 2004.
40. Lepera, F.S., *Improved Etching Technique to Emphasize Martensite and Bainite in High-Strength Dual-Phase Steel*. Journal of Metals, 1980. **32**(3): p. 38-39.
41. *MPIF Standard 40 - Determination of Impact Energy of Unnotched Powder Metallurgy Test Specimens*.
42. Benjamin, J.S. and T.E. Volin, *Mechanism of mechanical alloying* Metallurgical Transactions, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
43. Benjamin, J.S., *Fundamentals of mechanical alloying* Mechanical Alloying, 1992. **88**: p. 1-17.
44. Ruiz-Navas, E.M., et al., *Mechanical alloying: A method to obtain metallic powders and composite materials*. Revista De Metalurgia, 2000. **36**(4): p. 279-286.
45. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering A, 2003. **342**(1-2): p. 131-143.
46. Ma, E. and M. Atzmon, *Phase transformation induced by mechanical alloying in binary systems*. Materials Chemistry and Physics, 1995. **39**(4): p. 249-267.
47. Upadhyaya G. S., *Manganese in powder metallurgy alloys*, ed. T.M.C. ed. 1986, Paris.
48. Moumeni, H., S. Alleg, and J.M. Greneche, *Formation of ball-milled Fe-Mo nanostructured powders*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **419**(1-2): p. 140-144.
49. Borner, I. and J. Eckert, *Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1997. **226**: p. 541-545.
50. Negri, D., A.R. Yavari, and A. Deriu, *Deformation induced transformations and grain boundary thickness in nanocrystalline B2FeAl*. Acta Materialia, 1999. **47**(18): p. 4545-4554.
51. Yavari, A.R. and O. Drbohlav, *Thermodynamics and kinetics nanostructure formation in soft-magnetic nanocrystalline alloys (Review)* Materials Transactions Jim, 1995. **36**(7): p. 896-902.
52. Yavari, A.R., *Mechanically prepared nanocrystalline materials* Materials Transactions Jim, 1995. **36**(2): p. 228-239.
53. Welham, N.J. and D.J. Llewellyn, *Formation of nanometric hard materials by cold milling*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(16): p. 2833-2841.
54. Takacs, L. and M. Pardavihorvath, *Nanocomposite formation in the Fe₃O₄-Zn system by reaction milling* Journal of Applied Physics, 1994. **75**(10): p. 5864-5866.

-
55. Murty, B.S. and S. Ranganathan, *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. International Materials Reviews, 1998. **43**(3): p. 101-141.
 56. Moumeni, H., et al., *Synthesis and characterisation of nanostructured FeCo alloys*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(16-17): p. 5441-5443.
 57. Liang, G.X. and R. Schulz, *Mechanically alloyed nanocrystalline hydrogen storage materials*. Materials Transactions, 2001. **42**(8): p. 1593-1598.
 58. Koch, C.C., *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 13-22.
 59. Mohamed, F.A. and Y. Xun, *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters*. Materials Science and Engineering A, 2003. **354**(1-2): p. 133-139.
 60. Cisneros, M.M., et al., *Processing of nanostructured high nitrogen stainless steel by mechanical alloying*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2005. **36A**(5): p. 1309-1316.
 61. Koch, C.C. and J.D. Whittenberger, *Mechanical milling/alloying of intermetallics*. Intermetallics, 1996. **4**(5): p. 339-355.
 62. Martinez, V.D., et al., *Mechanical alloying of Cu-Mo powder mixtures and thermodynamic study of solubility*. Materials Letters, 2007. **61**(4-5): p. 929-933.
 63. Shen, Y.P., H.H. Hng, and J.T. Oh, *Formation kinetics of Ni-15% Fe-5% Mo during ball milling*. Materials Letters, 2004. **58**(22-23): p. 2824-2828.
 64. Lucks, I., P. Lamparter, and E.J. Mittemeijer, *Uptake of iron, oxygen and nitrogen in molybdenum during ball milling*. Acta Materialia, 2001. **49**(13): p. 2419-2428.
 65. Callister, W.D., *Materials science and engineering : an introduction* ed. J.W. Sons. 1991.
 66. Alkorta, J., J.M. Martinez-Esnaola, and J.G. Sevillano, *Absence of one-to-one correspondence between elastoplastic properties and sharp-indentation load-penetration data*. Journal of Materials Research, 2005. **20**(2): p. 432-437.
 67. Bull, S.J., et al., *INDENTATION RESPONSE OF DIAMOND THIN-FILMS*. Diamond and Related Materials, 1994. **4**(1): p. 43-52.
 68. Bull, S.J., T.F. Page, and E.H. Yoffe, *AN EXPLANATION OF THE INDENTATION SIZE EFFECT IN CERAMICS*. Philosophical Magazine Letters, 1989. **59**(6): p. 281-288.
 69. *ASM Metals Handbook Vol. 1: Properties and selection: Iron steels and high performance steels*. 1995: George F. Vander Voort.
 70. Alkorta, J. and J.G. Sevillano, *Hardness measurement of solids by means of nanoindentation*. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, 2005. **44**(5): p. 259-264.
 71. Savitskii, A., *Liquid-phase sintering of the systems with interacting components*. Advanced Science and Technology of Sintering, 1999: p. 19-28.
 72. Danninger, H., et al., *Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders*. Powder Metallurgy, 2005. **48**(1): p. 23-32.
 73. Yu, H., et al., *Morphology and precipitation kinetics of MnS in low-carbon steel during thin slab continuous casting process*. Journal of Iron and Steel Research International, 2006. **13**(5): p. 30-36.
-

74. Yaguchi, H., *Better use of MnS inclusions in improving machinability of steels*. Progress of Machining Technology, Proceedings, 2006: p. 485-489.
75. Valdez, M.E., Y. Wang, and S. Sridhar, *MnS precipitation behavior in re-sulfurized steels with intermediate levels of sulfur*. Steel Research International, 2005. **76**(4): p. 306-312.
76. Staffansson, L.I., *Mn-Mns Phase-Diagram*. Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, 1976. **7**(1): p. 131-134.
77. Ohtani, H., K. Oikawa, and K. Ishida, *Optimization of the Fe-rich Fe-Mn-S ternary phase diagram*. High Temperature Materials and Processes, 2000. **19**(3-4): p. 197-210.
78. Sulowski, M., *Sintered PM manganese steels*. Archives of Metallurgy and Materials, 2006. **51**(2): p. 227-236.
79. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. First Edition ed. 1995: Cambridge International Science Publishing.
80. Bocchini, G.F., *The influence of porosity on the characteristics of sintered materials*. International Journal of Powder Metallurgy, 1986. **22**(3): p. 185-192.
81. Bocchini, G.F., *Influence of process parameters on precision of PM parts*. Powder Metallurgy, 1985. **28**(3): p. 155-165.
82. Smithells, C.J., E.A. Brandes, and G.B. Brook, *Metals Reference Book 7th Ed*. Elsevier Sci & Tech. Books ed. 1992, London, UK.
83. Krauss, G., *Heat Treatment and Processing Principles*, ed. ASM. 1990, Materials Park OH.
84. Danninger, H., *Sintering of Mo Alloyed P/M Steels Prepared from Elemental Powders .2. Mo Homogenization and Dimensional Behavior*. Powder Metallurgy International, 1992. **24**(3): p. 163-168.
85. Zendrona, M., A. Molinari, and L. Girardini, *Hardenability of low alloy sintered Mn steels*. Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: p. 625-628.
86. Skena, C., et al., *Hardenability characteristics of P/M alloy steels*. International Journal of Powder Metallurgy, 1997. **33**(7): p. 25-30.
87. Rutz, H.G., A.H. Graham, and A.B. Davala, *Sinter-hardening P/M steels*. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1997, 1997: p. 83-820.
88. King, P. and B. Lindsley, *Capabilities of two chromium powder metallurgy steels for high performance applications at conventional sintering temperatures*. Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2, 2007. **534-536**: p. 653-656.
89. Hwang, K.S., M.W. Wu, and C.C. Tsai, *High Strength Sinter-Hardening Powder Metallurgy Alloys*. Engineering Materials Iii, 2008. **51**: p. 3-9.
90. Campos, M., D. Sanchez, and J.M. Torralba, *Sintering behaviour improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and others liquid phase promoters*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143**: p. 464-469.
91. Straffelini, G., *Attrito e Usura dei Materiali*, ed. ASSIM. 2000, Trento: AMORTH.
92. Williams J.A., *Engineering Tribology*. Oxford Science Publications ed. 1998.
93. Molinari, A., et al., *Wear behaviour of diffusion and compound layers in nitrided steels*. Surface Engineering, 1998. **14**(6): p. 489-495.

94. Seung, J., et al., *Tribological characteristics of ion nitrided sintered steels*. Surface & Coatings Technology, 1999. **114**: p. 169-173.